



Mise au point d'un nouvel échantillonneur intégratif à base de solide naturel poreux

Salomé Ansanay-Alex

► To cite this version:

Salomé Ansanay-Alex. Mise au point d'un nouvel échantillonneur intégratif à base de solide naturel poreux. Autre. Université Nice Sophia Antipolis, 2013. Français. NNT : 2013NICE4138 . tel-01124317

HAL Id: tel-01124317

<https://theses.hal.science/tel-01124317>

Submitted on 6 Mar 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

*Université de Nice Sophia Antipolis – UFR Sciences
Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales et Appliquées*

THESE

Présentée par

Salomé ANSANAY-ALEX

En vue de l'obtention du titre de

Docteur en Sciences

De l'université de Nice Sophia Antipolis

Spécialité : Chimie

**Mise au point d'un nouvel échantillonneur
intégratif à base de solide naturel poreux**

Thèse dirigée par Nicolas MARMIER

Soutenue le 19 décembre 2013

Rapporteurs :

Mme. Marina COQUERY, Directrice de recherche IRSTEA, Lyon

Mr. Jean-Louis GONZALEZ, Chercheur IFREMER, Toulon

Examineurs :

Mme. Hélène BUDZINSKI, Directrice de recherche CNRS, Université Bordeaux 1

Mr. Kévin CAILLEAUD, Ingénieur de recherche, TOTAL Petrochemicals

Mr. Nicolas MARMIER, Professeur, Université de Nice Sophia Antipolis

Mme. Charlotte HUREL, Maître de conférences, Université de Nice Sophia Antipolis

Mme. Claire LOMENECH, Maître de conférences, Université de Nice Sophia Antipolis

Remerciements

Je pense que tout thésard peut témoigner de ce que représente les remerciements dans une thèse. C'est un peu l'aboutissement de ces années où se succèdent beaucoup d'émotions : stress, doutes, remises en questions....mais aussi les petits bonheurs que procure une jolie courbe, un chouette R^2 . Voilà pourquoi je suis particulièrement heureuse et fière aujourd'hui de pouvoir à mon tour remercier tout ceux qui ont contribué de près ou de loin à cette aventure. Il y a tant de gens qui m'ont apporté durant ces 4 années que j'ai bien peur d'en oublier, ne m'en voulez pas.

Je tiens tout d'abord à remercier Mme Marina Coquery, directrice de recherche à l'IRSTEA de Lyon et Mr Jean-Louis Gonzalez, chercheur à l'IFREMER de Toulon, pour avoir accepté de rapporter mes travaux de thèse. Je souhaite également exprimer toute ma gratitude à Mme Hélène Budzinski, directrice de recherche CNRS à l'université Bordeaux 1 et Mr Kévin Cailleaud, ingénieur de recherche chez TOTAL Petrochemicals pour avoir accepté de faire partie de mon jury en tant qu'examinateurs.

Je voudrais également remercier Nicolas Marmier, mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe ainsi que pour la confiance et l'autonomie qu'il m'a accordé. Toute ma reconnaissance à Charlotte Hurel et Claire Lomenech : mes encadrantes, pour leur présence et leur disponibilité. Tout le monde n'a pas la chance de pouvoir frapper à la porte de son chef comme ça. Merci pour tout ; pour les corrections des innombrables livrables et des présentations (bien sur). Mais aussi et surtout pour les échanges, qu'ils soient scientifiques ou non.

Je tiens également à remercier les partenaires du projet EMESTOX, sans qui ce travail n'aurait pas pu aboutir : Catherine Gourlay, Emmanuelle Uher, Matthieu Combe, Cécile Mirande, Catherine Lorgeoux, Gilles Varrault, Jérôme Cachot, Chantal Compere, Florence Mazéas, Claire

Bertrand, Kévin Cailleaud, Nicolas Lesage et Anne Bassere. Un merci tout particulier à Hélène Budzinski pour m'avoir accueilli à de nombreuses reprises au sein de son laboratoire et à Coralie Soulier pour son aide tant dans la réalisation de mes expériences sur les composés organiques que dans l'interprétation des résultats.

Je voudrais également remercier les membres du LPTC pour leur gentillesse et leur disponibilité au-cours de mes nombreuses missions, plus particulièrement Karyn et Laurent que j'ai souvent dû embêter avec mes manips HAP. Mais aussi Maylis, Amélie, Matthieu, Perrine, Hugues, Julie, Justine, Gabriel, Maximilien, Nathalie D., Thomas, Baptiste, Mohamed.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire ECOMERS et plus particulièrement à Natacha pour son aide face aux tâches administratives. Je crois que sans elle, toute cette paperasse aurait eu ma peau. Quand aux membres de l'équipe « Ecotoxicologie et chimie des pollutions », que dire ? En 4 ans, j'ai pu croiser le chemin de tant de personnes, de nationalités et de cultures différentes, mais toujours d'une grande gentillesse. Merci pour ces parties de tarot endiablées, pour les repas du midi qui se transformaient en crise de rire, pour les hamburgers les soirs de dépression, en bref pour votre joie de vivre au quotidien. Si ce fut un réel plaisir de venir au labo, c'est grâce à vous. Plus particulièrement, un grand merci à Ines ma voisine d'espace VIP pour ses péripéties en via ferrata, au cours de salsa ou encore au restaurant afghan ; tu m'auras bien fait rire. Merci à Yassine pour m'avoir fourni tout mes goûters, à Andrea pour ses proverbes roumains, à Mehwish, à Vanessita. Même si les visages défilent, je n'oublie pas les anciens : Brice, Yannick, Cécile et Jamal. Merci aussi aux thésards du « labo de l'angoisse » : Mélanie, Arnaud et Hervé.

Mais comme il n'y a pas que le labo dans la vie, je voudrais aussi exprimer toute ma reconnaissance à ceux qui (même à distance) ont toujours été là pour moi au cours de ces 4 ans. Merci à mes amis de haute-savoie : seb

neuneu, ramandine, naurélie, luc, thibault ; aux copines de guinguettes : alex, flafie, adeline et christelle.

Un merci tout particulier à deux thésardes, aujourd'hui docteurs qui m'ont particulièrement apporté. Coralie, je n'aurais pas pu tomber sur une meilleure co-thésarde. Merci pour ta gentillesse et ta disponibilité. Si ça a toujours été un plaisir de partir en mission à Bordeaux, c'est en grande partie grâce à toi. Lise, je suis particulièrement heureuse d'avoir pu partager cette expérience avec toi et je ne suis pas sûre que les mots suffisent à exprimer ma gratitude mais MERCI. Merci d'avoir toujours été là dans les bons comme dans les mauvais moments. Merci pour ton soutien que ce soit face aux petits problèmes de mise en page ou pour les questions plus existentielles du genre « et si je me lançais dans la fromagerie ». Merci pour ton amitié.

Plus personnellement, je voudrais remercier Julien, pour sa patience. Je devrais peut être utiliser les termes courage et témérité ? Beaucoup auraient flanché pendant la phase de rédaction, alors merci d'être resté à mes côtés.

Enfin je souhaiterai exprimer toute ma reconnaissance et mon affection à ma famille ; à mes sœurs qui seraient (selon elles) à l'origine de ma « vocation scientifique » et surtout à mes parents qui ont toujours été là pour m'écouter, pour me conseiller sans jamais me juger. Alors merci d'avoir eu confiance en moi et en mes choix et de m'avoir toujours poussé à aller plus loin. Ca y est. Maintenant je suis au bout et c'est grâce à vous.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	VII
LISTE DES FIGURES.....	XIII
LISTE DES TABLEAUX	XVIII
LISTE DES ABREVIATIONS	XXI
LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES ET NOTATIONS UTILISES	XXIII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE - LES ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS	7
1. Historique	9
2. Principe	10
2.1. Echantillonneurs utilisés à l'équilibre	12
2.2. Echantillonneurs utilisés en régime linéaire	12
2.3. Influence de la membrane sur l'échantillonnage	14
2.4. Utilisation des composés référence de performance (PRC)	15
3. Les différents types de capteur	16
3.1. DGT	16
3.1.a. Le dispositif DGT	16
3.1.b. Principe du DGT	17
3.1.c. Application du DGT	18
3.1.d. Les limites du DGT	20
3.2. SPMD	20
3.2.a. Le dispositif SPMD	21
3.2.b. Principe du SPMD	21
3.2.c. Application du SPMD	22
3.2.d. Les limites du SPMD	23
3.3. POCIS	24
3.3.a. Le dispositif POCIS	24
3.3.b. Principe du POCIS	26
3.3.c. Application du POCIS	28

3.3.d.	Les limites du POCIS	29
3.4.	Chemcatcher TM	29
3.4.a.	Le dispositif Chemcatcher TM	29
3.4.b.	Principe du Chemcatcher TM	31
3.4.c.	Les différentes classes de composés échantillonnées par Chemcatcher TM	32
	• Les composés organiques hydrophobes	33
	• Les composés organiques hydrophiles	33
	• Les métaux	34
	• Les composés organométalliques	34
3.4.d.	Application du Chemcatcher TM	35
3.4.e.	Les limites du Chemcatcher ^{TM b}	36
3.5.	Dosimètre céramique	37
3.5.a.	Le dispositif dosimètre céramique	37
3.5.b.	Principe du dosimètre céramique	39
3.5.c.	Application du dosimètre céramique	41
3.5.d.	Les limites du dosimètre céramique	43
3.6.	MESCO	43
3.6.a.	Le dispositif MESCO	43
3.6.b.	Principe du MESCO	44
3.6.c.	Application du MESCO	45
3.6.d.	Les Limites du MESCO	46
4.	Bilan comparatif des différents échantillonneurs	47
CHAPITRE 2 : VERS DE NOUVELLES PHASES ADSORBANTES		51
1.	Présentation des nouvelles phases adsorbantes.....	53
1.1.	Les zéolithes	53
1.1.a.	Historique	53
1.1.b.	Structure des zéolithes.....	53
1.1.c.	Les zéolithes utilisées dans le cadre de ce projet	55
1.1.d.	Application des zéolithes	56
1.2.	La sépiolite	57
1.2.a.	Historique	57
1.2.b.	Structure de la sépiolite	57
1.2.c.	Application de la sépiolite	59
2.	Etat de l'art sur l'application de ces nouvelles phases à l'adsorption des polluants émergents	60
2.1.	L'adsorption des contaminants métalliques	60
2.2.	L'adsorption des contaminants organiques	63
3.	Les Modèles d'adsorption	65
3.1.	Le modèle de Langmuir.....	66

3.2. Le modèle de Henry	67
3.3. Le modèle de Freundlich	68
3.4. Les limitations des modèles macroscopiques	69
4. Conclusion	70
CHAPITRE 3 : MATERIEL ET METHODES	71
1. Mise au point de nouveaux échantillonneurs en laboratoire :	73
1.1. Les phases solides utilisées.....	73
1.2. Les réactifs utilisés	74
1.2.a. Les électrolytes.....	74
1.2.b. Les métaux	74
1.2.c. Les pesticides et les médicaments.....	75
1.2.d. Les HAP	76
1.2.e. Les BTEX.....	77
1.3. Les tests de sorption	77
1.3.a. Détermination du ratio solide-solution :	79
1.3.b. Détermination du temps d'équilibre :	80
1.3.c. Construction des isothermes d'adsorption :	81
1.4. Les tests d'extraction	82
1.4.a. Les métaux	82
1.4.b. Le diuron	85
1.4.c. Les HAP.....	87
2. Mise en place de nouveaux échantillonneurs en situation réelle	89
2.1. Le nouvel échantillonneur mis au point	89
2.2. Les Rivières Pilotes	90
2.2.a. Système d'exposition	90
2.2.b. Campagne d'injection	92
2.3. Campagne sur site.....	97
CHAPITRE 4 : DU LABORATOIRE AU TERRAIN : OPTIMISATION ET	
VALIDATION.....	99
Partie A. Mise au point de nouveaux échantillonneurs en laboratoire.	101
1. Les tests d'adsorption	101
1.1. Les métaux.....	101
1.1.a. Expériences d'adsorption en fonction du ratio solide-solution : sélection de l'adsorbant le plus efficace et détermination du ratio solide-solution optimal	101
1.1.b. Expériences d'adsorption en fonction du temps de contact : détermination du temps d'équilibre	104

1.1.c.	Construction des isothermes d'adsorption	107
1.2.	Les pesticides et les médicaments	110
1.2.a.	Expériences d'adsorption en fonction du ratio solide-solution : sélection de l'adsorbant le plus efficace et détermination du ratio solide-solution optimal	110
1.2.b.	Expériences d'adsorption en fonction du temps de contact : détermination du temps d'équilibre	117
1.2.c.	Construction des isothermes d'adsorption	123
1.3.	Les HAP	127
1.3.a.	Cinétique de dégradation des HAP	127
1.3.b.	Expériences d'adsorption en fonction du ratio solide-solution : sélection de l'adsorbant le plus efficace et détermination du ratio solide-solution optimal	129
1.4.	Les BTEX	133
1.5.	Conclusion	135
2.	Les tests d'extraction	137
2.1.	Les métaux	137
2.1.a.	Expériences d'extraction en fonction du pH	137
2.1.b.	Expériences d'extraction en fonction du temps de contact : détermination de la durée nécessaire	138
2.1.c.	Expériences d'extraction en fonction de la concentration adsorbée	140
2.2.	Le diuron	141
2.3.	Les HAP	142
2.3.a.	Extraction par solvant sur cartouche	142
2.3.b.	Extraction accélérée par solvant	145
2.4.	Conclusion	147
Partie B.	Application des nouveaux échantillonneurs en mésocosme	148
1.	Métaux	148
1.1.	Campagne « injection continue »	148
1.2.	Campagne « injection accidentelle »	150
1.2.a.	Aspect Modèle : réponse de l'échantillonneur au pic	150
1.2.b.	Aspect quantitatif : comparaison de la masse accumulée par rapport à l'exposition continue	154
1.3.	Campagne « injection discontinue »	155
1.3.a.	Aspect modèle : réponse de l'échantillonneur à une succession de pics	155
1.3.b.	Aspect quantitatif : comparaison de la masse accumulée par rapport aux expositions précédentes	160
1.4.	Campagne « injection mélange »	161
1.4.a.	Aspect modèle : le modèle est-il toujours respecté en présence d'interférents potentiels ?	161
	• Canal mélange	161
	• Canal coupe kérosène	165
	• Canal témoin	170

1.4.b. Aspect quantitatif : les interférents affectent-ils la quantification par l'échantillonneur ? Comparaison des masses par rapport à l'exposition continue	172
1.5. Comparaison des résultats des rivières pilotes	174
1.5.a. Comparaison de la masse accumulée au cours du temps dans les échantillonneurs pour les 3 campagnes d'exposition continues	174
1.5.b. Comparaison à T21 de la masse accumulée dans tous les scénarios	175
2. Diuron	177
3. HAP	178
4. Conclusion des campagnes d'injection en mésocosme	180
Partie C. Application des nouveaux échantillonneurs sur site industriel et naturel.....	181
1. Application en site industriel	181
1.1. Aspect modèle : le modèle est-il applicable en site industriel ? Comparaison des cinétiques d'accumulation réalisées en mésocosme et en site industriel.....	181
1.2. Aspect quantitatif : discussion des résultats quantitatifs obtenus en site industriel	183
2. Application en site naturel	187
2.1. Aspect modèle : le modèle est-il applicable en site naturel ? Comparaison des cinétiques d'accumulation réalisées en mésocosme et en site naturel.....	187
2.2. Aspect quantitatif : discussion des résultats quantitatifs obtenus en site naturel à des concentrations environnementales.....	189
3. Conclusion des campagnes d'exposition in situ.....	191
REFERENCES.....	201
BIBLIOGRAPHIQUES.....	201
ANNEXES.....	219
ANNEXE 1: LISTES DES COMPOSES PRIORITAIRES ET DES COMPOSES PRIORITAIRES DANGEREUX ETABLIES DANS LE CADRE DE LA DCE.....	221
ANNEXE 2: MESURES PHYSICO-CHIMIQUES LORS DES CAMPAGNES AUX RIVIERES PILOTES	229
ANNEXE 3: PROTOCOLE D'EXTRACTION DES METAUX A PARTIR DE LA SEPIOLITE EXPOSEE DANS LES CAPTEURS.....	242

ANNEXE 4: PROTOCOLE D'EXTRACTION DES PESTICIDES ET DES MEDICAMENTS A PARTIR DE LA SEPIOLITE EXPOSEE DANS LES CAPTEURS	243
ANNEXE 5: PROTOCOLE D'EXTRACTION DES HAP A PARTIR DE LA SEPIOLITE EXPOSEE DANS LES CAPTEURS.....	245
ANNEXE 6: PROTOCOLE D'EXTRACTION DES HAP A PARTIR DES MEMBRANES EN PE.....	248
ANNEXE 7: PARAMETRES D'ANALYSE DU Ni^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+} ET As(V) PAR ICP/MS	249
ANNEXE 8: PARAMETRES D'ANALYSE DU Zn^{2+}, Ba^{2+}, Cr(VI) ET V(V) PAR ICP/OES.....	250
ANNEXE 9: PARAMETRES D'ANALYSE DES PESTICIDES ET DES MEDICAMENTS PAR HPLC/MS/MS	251
ANNEXE 10: PARAMETRES D'ANALYSE DES HAP DANS LA PHASE DISSOUE PAR SPME/GC/MS	255
ANNEXE 11: PARAMETRES D'ANALYSE DES HAP EXTRAITS DE LA PHASE SOLIDE OU DE LA MEMBRANE PAR GC/MS	257
ANNEXE 12: PARAMETRES D'ANALYSE DES BTEX DANS LA PHASE DISSOUE PAR SPME/GC/MS	259
ANNEXE 13: ARTICLE SCIENTIFIQUE PUBLIE DANS LE CADRE DE CES TRAVAUX DE THESES.....	261
RESUME.....	276
ABSTRACT	276

Liste des figures

<i>Figure 1. Evolution du nombre de publications par an sur le développement et l'application des capteurs passifs pour la surveillance des contaminants dans l'eau (Recherche dans BiblioPlanets, mots clés : organic passive sampler and water ; metal passive sampler and water)</i>	<i>10</i>
<i>Figure 2. Cinétique d'accumulation des contaminants dans le capteur passif (t_{50} = temps de demi-équilibre, t_{95} = temps à 95% de l'équilibre) (Ouyang and Pawliszyn, 2007).....</i>	<i>11</i>
<i>Figure 3. Profil de concentration observé de part et d'autre de la membrane d'un échantillonneur intégratif (Mills et al., 2007).....</i>	<i>14</i>
<i>Figure 4. Schéma du dispositif DGT.....</i>	<i>17</i>
<i>Figure 5. Représentation du gradient de concentration des espèces métalliques en fonction de leur labilité (Ferreira, 2009).....</i>	<i>18</i>
<i>Figure 6. Schéma du dispositif SPMD (Esteve-Turrillas et al., 2007).....</i>	<i>21</i>
<i>Figure 7. Schéma du dispositif POCIS.....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 8. Représentation des obstacles au transfert de masse dans un POCIS</i>	<i>27</i>
<i>Figure 9. Schéma du dispositif Chemcatcher de 1^{ère} génération</i>	<i>30</i>
<i>Figure 10. Effet de la membrane sur le taux d'échantillonnage du Chemcatcher (Kingston et al., 2000)</i>	<i>31</i>
<i>Figure 11. Schéma du dispositif dosimètre céramique (Martin et al., 2003)</i>	<i>38</i>
<i>Figure 12. Profil de concentration dans un dosimètre céramique utilisant une phase adsorbante saturée avec de l'eau (Martin et al., 2001)</i>	<i>39</i>
<i>Figure 13. Profil de concentration dans un dosimètre céramique utilisant une phase adsorbante sèche (Martin et al., 2001)</i>	<i>41</i>
<i>Figure 14. Schéma du dispositif MESCO (Vrana et al., 2001).....</i>	<i>44</i>
<i>Figure 15. Structure tétraédrique d'une zéolithe</i>	<i>53</i>
<i>Figure 16. Structure en canaux et en cages</i>	<i>54</i>
<i>Figure 17. Structure de la sépiolite (Volle et al., 2011).....</i>	<i>58</i>
<i>Figure 18. Traitement de 100 ml de drainage minier acide par 30 g de clinoptilolite (Motsi et al., 2009)</i>	<i>62</i>
<i>Figure 19. Cinétique d'adsorption de l'Aldrine et du lindane sur une clinoptilolite naturelle</i>	<i>65</i>
<i>Figure 20. Représentation des conditions d'application du modèle de Langmuir.....</i>	<i>67</i>
<i>Figure 21. Représentation des conditions d'application du modèle de Freundlich.....</i>	<i>69</i>

Figure 22. Principe des expériences d'adsorption.....	78
Figure 23. Schéma de l'extraction sur cartouche	88
Figure 24. Schéma de l'échantillonneur à base de sépiolite	90
Figure 25. Schéma des Rivières Pilotes.....	91
Figure 26. Photo des Rivières Pilotes.....	92
Figure 27. Planning d'injection de la campagne « injection discontinue ».....	94
Figure 28. Plan de l'échantillonnage sur le site du rejet à Melun.....	97
Figure 29. Photos en amont (a) et aval (b) du point de prélèvement dans la Seine	98
Figure 30. Adsorption des métaux en fonction du ratio solide-solution sur la clinoptilolite (■), la mordenite (●), la chabazite (▲) et la sépiolite (▼)	103
Figure 31. Cinétique d'adsorption du Ba^{2+} (×), Cd^{2+} (●), Ni^{2+} (▲), Pb^{2+} (□), $As(V)$ (▼), $Cr(VI)$ (+) et du $V(V)$ (■) sur la sépiolite sur une durée totale de 8 jours.....	105
Figure 32. Cinétique d'adsorption de l' $As(V)$ sur la sépiolite sur une durée totale de 24 heures	106
Figure 33. Cinétique d'adsorption du Ba^{2+} (×), du Zn^{2+} (◇) et du $V(V)$ (■) sur la sépiolite sur une durée totale de 1 heure	106
Figure 34. Adsorption du Cd^{2+} (●), Ni^{2+} (▲), Ba^{2+} (×), $V(V)$ (■) et de l' $As(V)$ (▼) sur la sépiolite en fonction de la concentration en solution et modélisation des isothermes d'adsorption selon Freundlich (— — —), Langmuir (.....) et Henry (——)	108
Figure 35. Adsorption des pesticides et des médicaments en fonction du ratio solide-solution sur la clinoptilolite (■), la mordenite (●), la chabazite (▲) et la sépiolite (▼)	112
Figure 36. Adsorption du nicosulfuron (■), du chlorsulfuron (●), du diuron (▲), du linuron (▼), de la déisopropylatrazine (◇), de l'atrazine (◁), de l'iragrol (▷), de la carbamazépine (✚), du diazépam (★), du paracétamol (✕) et de la terbutaline (✱) en fonction du ratio solide-solution sur la sépiolite	114
Figure 37. Cinétique d'adsorption des pesticides et des médicaments sur la clinoptilolite en tenant compte des concentrations introduites théoriquement (●), de la dégradation des composés selon une cinétique d'ordre 1(▲), de la concentration réellement mesurée dans l'échantillon de référence au bout de 14 jours d'agitation (■).....	120
Figure 38. Cinétique d'adsorption des pesticides et des médicaments sur la sépiolite en tenant compte des concentrations introduit théoriquement (●), de la dégradation des composés selon une cinétique d'ordre 1(▲), de la concentration réellement mesurée dans l'échantillon de référence (■)	122

Figure 39. Isothermes d'adsorption du diuron (▲), du linuron (▼), de l'atrazine (◁), de la déisopropylatrazine (◇), de l'irgarol (▷) et du diazépam (★) sur la sépiolite selon Freundlich (— — —), Langmuir (.....) et Henry (————)	124
Figure 40. Isothermes d'adsorption de la carbamazépine (⊕), du paracétamol (✕) et de la terbutaline (✱) sur la clinoptilolite selon Freundlich (— — —), Langmuir (.....) et Henry (————)	126
Figure 41. Cinétique de disparition du benzo(e)pyrène (■), du naphthalène (●), du phénanthrène (▲) et du pyrène (▼).....	128
Figure 42. Adsorption des HAP en fonction du ratio solide-solution sur la clinoptilolite (■), la mordénite (●), la chabazite (▲) et la sépiolite (▼).....	131
Figure 43. Adsorption des BTEX en fonction du ratio solide-solution sur la clinoptilolite (■), la mordénite (●), la chabazite (▲) et la sépiolite (▼).....	134
Figure 44. Cinétique de désorption du Cd^{2+} (■), Ni^{2+} (●), Pb^{2+} (▲) et Zn^{2+} (▼) sur la sépiolite	139
Figure 45. Désorption du Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} en fonction de la concentration adsorbée.....	140
Figure 46. Comparaison des rendements d'extraction du diuron obtenus avec les différentes techniques.....	141
Figure 47. Rendements d'extraction du naphthalène, de l'anthracène, du chrysène et du benzo(a)pyrène (BaP) obtenus avec les différents mélanges de solvants	143
Figure 48. Rendements d'extraction du naphthalène, de l'anthracène, du chrysène et du benzo(a)pyrène en fonction de la quantité accumulée dans la sépiolite.....	144
Figure 49. Rendements d'extraction du naphthalène, de l'anthracène, du chrysène et du benzo(a)pyrène (calculé sans tenir compte du blanc) en fonction de la quantité accumulée dans la sépiolite.....	145
Figure 50. Rendements d'extraction du naphthalène, de l'anthracène, du chrysène et du benzo(a)pyrène en fonction de l'emplacement des étalons internes	146
Figure 51. Exposition continue : accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition.....	149
Figure 52. Exposition accidentelle : créneau d'injection (a) et accumulation du zinc (b), du nickel (c) et du plomb (d) (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition	152

Figure 53. Exposition accidentelle : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite comparée à la concentration dissoute moyenne intégrée calculée d'après les concentrations dissoutes mesurées.....	154
Figure 54. Comparaison des quantités de métaux accumulées dans les capteurs (ng) à T 21 durant les campagnes d'exposition continues et accidentelles	155
Figure 55. Exposition discontinue : créneaux d'injection (a) et accumulation du zinc (b), du nickel (c) et du plomb (d) (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition	157
Figure 56. Exposition discontinue : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite comparée à la concentration dissoute moyenne intégrée calculée d'après les concentrations dissoutes mesurées.....	159
Figure 57. Comparaison des quantités de métaux accumulées dans les capteurs (ng) à T 21 durant les campagnes d'exposition continues, accidentelles et discontinues.....	161
Figure 58. Exposition mélanges complexes : accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition dans le canal mélange	162
Figure 59. Exposition mélanges complexes : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite comparée à la concentration moyenne injectée dans le canal mélange.....	164
Figure 60. Exposition mélanges complexes : accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition dans le canal kérosène.....	166
Figure 61. Exposition mélanges complexes : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de la campagne d'injection continue comparée à la concentration moyenne injectée dans le canal kérosène.....	167
Figure 62. Exposition mélanges complexes : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de l'injection « mélange » comparée à la concentration moyenne injectée dans le canal kérosène	169
Figure 63. Exposition mélanges complexes : accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition dans le canal témoin.....	171
Figure 64. Exposition mélanges complexes : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de l'injection continue comparée à la concentration moyenne dissoute mesurée dans le canal témoin.....	172

Figure 65. Comparaison des quantités de métaux accumulées dans les capteurs (ng) à T 21 durant les campagnes d'exposition continue, mélange complexe et coupe kérosène.....	173
Figure 66. Comparaison des courbes d'accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) en fonction de la durée d'exposition obtenues au cours des 3 campagnes d'injection continue (NQE, mélange complexe, coupe kérosène).....	175
Figure 67. Comparaison des quantités de métaux accumulées dans les capteurs (ng) à T 21 durant les campagnes d'exposition continue, accidentelle, discontinue, mélange complexe et coupe kérosène	176
Figure 68. Profil d'accumulation du diuron au cours de la campagne « injection continue » dans le canal NQE.....	177
Figure 69. Accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition au point bassin	182
Figure 70. Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de l'injection continue comparée à la concentration dissoute moyenne intégrée au point bassin	184
Figure 71. Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de l'injection coupe kérosène comparée à la concentration dissoute moyenne intégrée au point bassin	186
Figure 72. Accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition au point aval 2m.....	188
Figure 73. Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de l'injection continue comparée à la concentration dissoute moyenne intégrée au point aval 2m.....	190

Liste des tableaux

Tableau 1. Bilan des différentes résines développées	19
Tableau 2. Configuration des Chemcatchers pour les différentes classes de composés (Greenwood et al., 2007).....	32
Tableau 3. Temps minimum d'échantillonnage requis pour atteindre les limites de détection spécifiques de certains composés avec le dosimètre céramique (Rollin and Michel, 2011) ...	43
Tableau 4. Tableau comparatif des différents échantillonneurs.....	49
Tableau 5. Caractéristiques structurales de la clinoptilolite, la mordénite et la chabazite	55
Tableau 6. Synthèse des capacités d'adsorption des différents métaux sur les zéolithes et la sépiolite	61
Tableau 7 : Synthèse des capacités d'adsorption de différentes molécules organiques (colorants, pesticides et médicaments, phénols) sur les zéolithes et la sépiolite	64
Tableau 8. Composition et caractéristiques physico-chimiques des phases solides utilisées .	74
Tableau 9. Electrolytes utilisés dans les solutions synthétiques	74
Tableau 10. Métaux et métalloïdes utilisés dans les solutions synthétiques.....	75
Tableau 11. Pesticides et médicaments utilisés dans les solutions synthétiques	75
Tableau 12. Etalons internes utilisés pour la quantification : pesticides et médicaments deutérés	76
Tableau 13. HAP utilisés dans les solutions synthétiques	76
Tableau 14. Etalons internes utilisés pour la quantification : HAP deutérés.....	77
Tableau 15. BTEX utilisés dans les solutions synthétiques.....	77
Tableau 16. Etalons internes utilisés pour la quantification : BTEX deutérés.....	77
Tableau 17. Conditions expérimentales en fonction de la classe de composé.....	78
Tableau 18. Méthode de préparation d'échantillon et technique d'analyse utilisée en fonction de la classe de composé	79
Tableau 19. Plan expérimental de la campagne « injection continue »	93
Tableau 20. Plan expérimental de la campagne « injection discontinue ».....	95
Tableau 21. Plan expérimental de la campagne « injection accidentelle ».....	95
Tableau 22. Plan expérimental de la campagne « injection coupe »	96
Tableau 23. Ratios solide-solution optimaux pour les différents systèmes sépiolite/ion métallique.....	104

Tableau 24. Temps d'équilibre pour les différents systèmes sépiolite/ion métallique aux ratios solide-solution optimaux	107
Tableau 25. Valeurs des constantes associées aux modèles de Henry, Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , V(V) et As(V) sur la sépiolite	109
Tableau 26. Caractéristiques chimiques des composés pharmaceutiques et des pesticides étudiés.....	116
Tableau 27. Pourcentages d'adsorption mesurés pour la clinoptilolite au ratio 1:200 et pour la sépiolite au ratio 1:500	117
Tableau 28. Temps d'équilibre pour les différents systèmes clinoptilolite/pesticides-médicaments et sépiolite/pesticides-médicaments aux ratios solide-solution optimaux.....	123
Tableau 29. Valeurs des constantes associées aux modèles de Henry, Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du diuron, du linuron, de l'atrazine, de la déisopropylatrazine de l'irgarol et du diazépam sur la sépiolite	125
Tableau 30. Valeurs des constantes associées aux modèles de Henry, Freundlich et Langmuir pour l'adsorption de la carbamazépine, du paracétamol et de la terbutaline sur la clinoptilolite	127
Tableau 31. Concentrations de HAP adsorbées sur les parois du tube.....	129
Tableau 32. Concentrations de HAP dégradées en 24 h	130
Tableau 33. Log K_{OW} et solubilité des BTEX et des HAP	135
Tableau 34. Pourcentage de désorption du Ni^{2+} et du Cd^{2+} en fonction du pH et de la masse de sépiolite.....	137
Tableau 35. Temps de contact minimum nécessaire à la désorption des ions Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}	139
Tableau 36. Quantité de HAP extraite de la sépiolite non dopée	144
Tableau 37. Bilan des techniques mises au point pour extraire les cations métalliques, les pesticides et les HAP des capteurs exposés	147
Tableau 38. R_s moyen mesuré lors de la campagne d'injection continue pour le zinc, le nickel et le plomb	150
Tableau 39. R_s moyen mesuré lors de la campagne d'injection mélanges complexes dans le canal « mélange » pour le zinc, le nickel et le plomb	164
Tableau 40. Comparaison de l'accumulation du zinc, du nickel et du plomb par les capteurs exposés à la contamination « mélange » et à la contamination kérosène	166
Tableau 41. R_s moyen mesuré lors de la campagne d'injection mélanges complexes dans le canal kérosène pour le zinc, le nickel et le plomb.....	169

Tableau 42. Quantité de diuron accumulée par les capteurs au cours de la campagne « injection continue » dans le canal NQE.....	177
Tableau 43. Quantité de HAP extraite des capteurs avec la technique d'extraction par solvant sur colonne	178
Tableau 44. Quantité de HAP extraite des capteurs par ASE	179
Tableau 45. Quantité de HAP extraite des membranes en PE.....	179
Tableau 46. Concentrations mesurées dans le dissous au point bassin.....	183
Tableau 47. Concentrations mesurées dans le dissous au point aval 2m.....	188

Liste des abréviations

AKP : AlKylPhénols
ASE : Accelerated Solvant Extraction
BaP : Benzo(a)Pyrène
BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène
C18 : Chaîne alkyle de 18 atomes de carbone
CA : Cellulose Acetate
COV : Composés Organiques Volatiles
DCE : Directive Cadre Eau
DCM : DiChloroMéthane
DET : Diffusion Equilibrium in Thin film
DGT : Diffusive Gradient in Thin film
DIA : DéIsopropylAtrazine
GC : Gaz Chromatography
HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HLB : Hydrophilic Lipophilic Balanced
HPLC: High Performance Liquid Chromatography
LDPE : Low Density Poly-Ethylene
LD: Limite de Détection
LQ : Limite de Quantification
MeOH : Méthanol
MESCO : Membrane-Enclosed Sorptive Coating
MS : Mass Spectrometry
NQE : Normes de Qualité Environnementales
PCBs : PolyChloroBiphényles
PDMS : PolyDiMéthylSiloxane
PE : PolyEthylène
PES : PolyEther-Sulfone
POCISs : Polar Organic Chemical Integrative Samplers
POP: Polluant Organique Persistant
PP: PolyPropylène
PRC : Performance Reference Compounds

PSU : PolySulfone

PTFE : PolyTétraFluoroEthylène

PVC : PolyVinyle-Chloride

PVDF : PolyVinyliDeneFluoride

SBSE : Stir Bar Sorption Extraction

SDB-RPS : StyreneDivinylBenzene-Reverse Phase Sulfonate

SPE : Solid Phase Extraction

SPMD : Semi-Permeable Membrane Device

SPME : Solid Phase Micro-Extraction

TWA : Time Weight Average

UE : Union Européenne

USEPA: Union States Environmental Protection Agency

Liste des principaux symboles et notations utilisés

- A : Surface de la membrane
- C_0 : Concentration en contaminants introduite dans la solution initialement
- C_{ads} : Concentration de contaminants restante en solution après la phase d'adsorption
- C_{des} : Concentration de contaminants restante en solution après la phase de désorption
- C_{eq} : Concentration en soluté à l'équilibre
- C : Concentration en contaminants dans la solution
- C_g : concentration dans l'air à proximité de la phase adsorbante
- C_L : Concentration dans la trioléine (SPMD)
- C_{MESCO} : Concentration dans la phase réceptrice du dispositif MESCO
- C_{POCIS} : Concentration dans la phase réceptrice du dispositif POCIS
- C_{PRC} : Concentration en PRC dans la phase réceptrice après une exposition de temps t
- C_S : Concentration dans la phase réceptrice
- C_W : Concentration dans l'eau
- D_{DGT} : Coefficient de diffusion propre à chaque espèce métallique dans le gel (DGT)
- D_e : Coefficient de diffusion efficace dans la membrane en céramique (dosimètre céramique)
- D_g : Coefficient de diffusion dans l'air
- D_M : Coefficient de diffusion dans la membrane
- D_W : Coefficient de diffusion dans l'eau
- F : Flux de composé à travers la membrane en céramique (dosimètre céramique)
- H : Constante de Henry
- k_0 : Coefficient de transfert de masse global
- K_{BW} : Coefficient de partage biofilm/eau
- K_{CW} : Coefficient de partage disque Empore/eau (Chemcatcher)
- K_d : Coefficient de partition (modèle de Henry)
- k_e : Constant de vitesse de désorption
- $k_{e\ PRC}$: Constante de désorption du PRC
- $k_{e\ PRC\ in\ situ}$: Constante de désorption du PRC calculé in situ
- K_F : Constante de Freundlich
- K_L : Constante de Langmuir
- $K_{MESCO-W}$: Coefficient de partage barreau adsorbant/eau (MESCO)
- K_{MW} : Coefficient de partage membrane/eau

K_{SW} : Coefficient de partage phase réceptrice/eau
 k_u : Constante de vitesse de sorption
 m : Facteur exponentiel de la loi d'Archie
 M : Quantité maximum que le sorbant est capable de retenir
 M_C : Masse de composé accumulée dans la phase adsorbante du Chemcatcher
 M_{DC} : Masse de composé accumulée dans le dosimètre céramique
 M_{DGT} : Masse de métal accumulée dans la résine du DGT
 m_{mes} : Masse de composé mesurée dans la fraction extraite
 m_{intr} : Masse de composé introduite lors du dopage de la phase solide
 M_{POCIS} : Masse de phase réceptrice qui constitue le dispositif POCIS
 M_S : Masse de contaminant accumulée dans la phase réceptrice
 n : Constante relative à l'énergie (modèle de Freundlich)
 Q_e : Quantité de contaminants adsorbés ramenée à la masse d'adsorbant
 R : Rendement d'extraction
 R_S : Taux d'échantillonnage
 $R_{S \text{ in situ}}$: Taux d'échantillonnage corrigé à l'aide des PRC
 S_T : Concentration maximum de site de surface
 t : Temps
 t_{50} : Temps de demi-équilibre
 V : Volume de solution
 V_{ads} : Volume de solution utilisé lors de la phase d'adsorption
 V_C : Volume du disque Empore (Chemcatcher)
 V_{des} : Volume de solution utilisé lors de la phase d'adsorption
 V_L : Volume de trioléine (SPMD)
 V_{MESCO} : Volume du barreau adsorbant (MESCO)
 V_S : Volume de phase réceptrice
 x/m : Quantité de soluté adsorbé par masse d'adsorbant
 Z : Epaisseur de la membrane LDPE du dispositif SPMD
 Z_g : Epaisseur de la couche d'air dans le dosimètre en céramique
 Z_W : Epaisseur de la membrane en céramique saturée d'eau (dosimètre céramique)
 α : Surface de pore de la membrane exprimée en pourcentage de la surface totale
 Δg : Epaisseur du gel diffusif du dispositif DGT
 Δx : Epaisseur de la membrane en céramique (dosimètre céramique)
 Δ_B : Epaisseur du biofilm

δ_M : Epaisseur de la membrane hydratée

δ_W : Epaisseur de la couche limite aqueuse

ϵ : Porosité de la paroi en céramique (dosimètre céramique)

Introduction générale

L'eau, ressource naturelle indispensable à la vie a toujours été une préoccupation majeure quel que soit le lieu et l'époque. Globalement la France ne manque pas de ressource en eau. Forte de ses 440 milliards de m³ de précipitation annuelles, de son stock mobilisable d'eau souterraine de 2000 milliards de m³ et de ses 270000 km de cours d'eau déversant 170 milliards de m³ par an, la France est tout à fait capable de satisfaire ses besoins en eau estimés à 16 milliards de m³. Le problème réside plutôt dans la qualité de notre stock d'eau que dans la quantité. En effet, ces dernières décennies sont marquées par une dégradation de la qualité des masses d'eau les plus vulnérables du territoire.

L'essor de l'activité industrielle, agricole et domestique a conduit au rejet de milliers de composés chimiques divers et variés dans l'environnement, qui sont transportés par l'eau dans son parcours au travers des sols ou dans les cours d'eau. L'eau constitue donc le réceptacle ultime des polluants. Même si les techniques d'épuration des eaux sont efficaces sur bon nombre de substances (métaux lourds, MES, graisses, etc...), de nombreuses limitations sont apparues notamment concernant la prise en charge des substances émergentes, plus atypiques (médicaments, pesticides, alkylphénols, etc...). Ainsi des études ont montré la présence de ces substances dans la plupart des environnements aquatiques ; les eaux usées (Conn et al., 2006), les eaux de surface (Focazio et al., 2008) ainsi que souterraines (Focazio et al., 2008) ou encore l'eau potable (Benotti et al., 2008). Dilués à l'état de traces dans les masses d'eau, des effets de toxicité aigue de ces contaminants n'ont pas été reportés. Cependant, leur propension à s'accumuler dans les tissus des organismes aquatiques peut donner lieu à un effet toxique chronique et ainsi affecter l'ensemble de la chaîne alimentaire.

Plus qu'un bien marchand comme les autres, l'eau fait partie du patrimoine commun de la nation (article 1^{er} de la loi sur l'eau du 3 janvier 1992). Un patrimoine que nous sommes tenus de protéger, de défendre et de traiter comme tel. Dans ce contexte, protéger les ressources en eau est devenu l'une des priorités de ce 21^{ème} siècle. Aussi, en octobre 2000, l'Union Européenne (UE) a adopté la Directive Cadre Eau (DCE) (European Commission, Directive 2000/60/EC). Cette directive est parmi les plus importantes législations environnementales mises en place ces dernières années. Elle a pour but de protéger et d'améliorer la qualité des différentes masses d'eau européennes d'ici 2015. Pour cela, les contaminants ont été classés en fonction de leur toxicité. Deux listes ont été établies; une première liste de 33 composés comprenant 20 « substances prioritaires » et 13 « substances prioritaires dangereuses » et une seconde liste de 8 composés supplémentaires déjà réglementés au niveau de l'Union Européenne (European Commission, Directive 2008/105/EC). Récemment la Commission

Européenne a encore proposé d'ajouter 15 nouveaux composés à la liste des « substances prioritaires » (European Commission, 2011). Dans le cadre de la DCE, les états membres de l'UE s'engagent d'une part à réduire progressivement leur rejets de substances classées « prioritaires » et à supprimer le rejet de substances classées « prioritaires dangereuses » et d'autre part à mettre en place un programme de surveillance de la contamination de leur masses d'eau. Afin de garantir que ces objectifs soient atteints, la DCE a fixé des Normes de Qualité Environnementales (NQE) pour les substances prioritaires qui sont souvent inférieures aux limites de quantification analytique. Ces limites sont dépendantes de la sensibilité de la technique d'analyse ainsi que de la technique d'échantillonnage utilisée. Ce qui explique l'intérêt porté par la communauté scientifique sur l'amélioration des méthodes d'échantillonnage au cours de ces dix dernières années.

Actuellement, la technique d'échantillonnage ponctuel est la plus utilisée. Cette technique consiste à collecter des échantillons d'eau prélevés sur un site précis à un temps donné. Chaque échantillon est ensuite transféré en laboratoire où il est filtré, puis extrait avant d'être analysé. Bien que cette technique soit la plus développée et la seule à être légalement validée, elle présente de nombreux inconvénients (Madrid and Zayas, 2007). Tout d'abord, les concentrations mesurées par échantillonnage ponctuel sont spécifiques du site et de la date de prélèvement et ne rendent donc pas compte des variations de concentrations en contaminants du milieu. Afin de pallier ce problème, il faut soit augmenter la fréquence d'échantillonnage soit utiliser un système d'échantillonnage automatique, deux techniques très coûteuses et difficiles à mettre en place. D'autre part, aux vues des concentrations particulièrement faibles de contaminants dans l'eau, il est nécessaire de collecter de gros volumes d'eau que l'on pré-concentre en laboratoire, ce qui entraîne souvent des difficultés physiques ainsi que des problèmes de qualité.

Parmi les différentes alternatives envisagées, l'échantillonnage intégratif semble être la technique la plus prometteuse. Les échantillonneurs passifs vont accumuler les contaminants présents dans l'eau directement in-situ pendant toute la période d'exposition, permettant d'une part d'intégrer les variations temporelles de concentrations en contaminants, d'autre part d'obtenir des extraits de concentration plus élevée en contaminants et donc d'obtenir une mesure plus précise de la concentration (Lohmann and Muir, 2010).

C'est dans ce contexte, qu'a été initié le projet EMESTOX (Echantillonneurs passifs pour la MEsure des Substances chimiques et de la TOXicité associée dans l'eau et les effluents industriels) dans lequel ces travaux de thèse s'inscrivent. Ce projet a pour objectif de tester les

potentialités d'une approche combinant échantillonneurs passifs et bio-tests de toxicité dans une logique de suivi de la qualité chimique de l'eau. Dans cette optique, le projet EMESTOX propose d'améliorer les échantillonneurs intégratifs existants, de coupler ces échantillonneurs avec une approche bio-test mais aussi de développer de nouveaux échantillonneurs plus robustes et plus simples en travaillant le choix de la membrane et de la phase adsorbante.

C'est plus particulièrement sur ce dernier volet que sont axés ces travaux de thèse qui ont pour but dans un premier temps de mettre au point un nouvel échantillonneur intégratif utilisant un solide naturel poreux comme phase adsorbante, puis d'étudier le comportement d'accumulation de ce dernier lorsqu'il est soumis à divers scénarios de contamination. A termes, ce dispositif devrait permettre d'échantillonner les composés organiques et les composés inorganiques autant dans les rivières, qu'en mer ou encore dans les effluents.

Ces travaux de thèses sont présentés à travers quatre chapitres. Le premier chapitre de ce manuscrit est une synthèse bibliographique sur les différents échantillonneurs intégratifs dédiés à l'analyse des systèmes aquatiques. Il regroupe les dispositifs spécifiques à l'échantillonnage des composés organiques polaires, apolaires ainsi que des composés inorganiques. Le principe, les avantages et les inconvénients de chaque dispositif sont discutés dans cette première partie.

Le second chapitre est consacré aux propriétés de rétention des différents solides envisagés pour servir de phase adsorbante dans le nouvel échantillonneur intégratif : les zéolithes et la sépiolite. Après une présentation générale de leur structure et de leur utilisation, ce chapitre fait l'état de l'art sur l'application de ces solides à l'adsorption des contaminants émergents, pour finir par faire un point sur les différents modèles d'adsorption macroscopique.

Le troisième chapitre décrit les différents tests et développements réalisés au cours de ces travaux de thèse. On y présente les tests d'adsorption réalisés en laboratoire afin d'appréhender les différents mécanismes d'adsorption mis en jeu et de sélectionner le solide le plus adapté à la rétention des différents contaminants ainsi que les protocoles d'extraction développés en laboratoire afin d'extraire les composés accumulés dans la phase solide. Il présente également le système de rivières pilotes et les différents scénarios de contamination utilisés pour évaluer les performances et les limites du dispositif mis au point. Il finit par détailler les sites d'échantillonnage utilisés lors de l'étape d'application du dispositif en milieu naturel et industriel.

Le chapitre quatre regroupe les différents résultats obtenus au cours de ces travaux. Constitué en trois parties, la première est consacrée à l'ensemble des résultats obtenus au cours des tests réalisés en laboratoire sur les différents types de composés. Elle comprend l'étude de l'adsorption en fonction du ratio solide-solution, les cinétiques d'adsorption et la mise en œuvre d'isothermes d'adsorption. Ces résultats permettent de caractériser les propriétés de rétention des zéolithes et de la sépiolite pour les différents types de contaminants et ainsi de sélectionner le solide le plus approprié pour servir de phase adsorbante au nouveau dispositif. Cette partie présente également les résultats des tests d'extraction des différents contaminants à partir de cette phase. La seconde partie se propose d'évaluer les capacités de ce nouveau dispositif d'échantillonnage intégratif en le mettant en œuvre dans un système de rivières pilotes soumis à différents scénarios de contamination. Les scénarios de contamination ont été choisis afin de simuler des conditions représentatives de contamination en milieu réel. Les cinétiques d'accumulation obtenues au cours des différents scénarios sont présentées dans cette partie et permettent d'étudier le comportement d'accumulation de ces capteurs plus en profondeur. Enfin, la troisième partie présente les résultats obtenus suite à l'application des nouveaux échantillonneurs intégratifs dans un milieu naturel, la Seine, et dans un effluent industriel.

Finalement ce manuscrit se termine par les conclusions et perspectives de ces travaux.

Chapitre 1 :

Synthèse bibliographique

**Les échantillonneurs
intégratifs**

L'échantillonnage est probablement l'étape la plus importante du processus analytique. Toute erreur commise à ce stade de la procédure peut entraîner une surestimation ou une sous-estimation des concentrations irréparable par la suite. Afin de garantir la fiabilité des résultats analytiques obtenus, l'échantillon prélevé doit être homogène et représentatif du milieu analysé. Aussi l'étape d'échantillonnage ne doit pas modifier les propriétés physico-chimiques de l'eau prélevée. Actuellement le prélèvement ponctuel est la technique d'échantillonnage la plus utilisée par les programmes de surveillance de la qualité des milieux aquatiques. Cependant cette technique présente quelques inconvénients. En effet, il s'agit d'une technique difficile à mettre en œuvre, nécessitant de prélever et de traiter de gros volumes d'eau. Toutefois le principal inconvénient lié à cette méthode est qu'elle ne permet de mesurer la composition du milieu qu'à un instant donné. Aussi il est nécessaire de multiplier les prélèvements si l'on souhaite suivre la concentration du milieu sur de longues périodes. L'échantillonnage intégratif permet de s'affranchir de telles contraintes.

1. Historique

L'apparition des premiers capteurs passifs date du début des années 1970. Initialement utilisés pour la mesure de la pollution de l'air, les premières démonstrations de l'efficacité de tels dispositifs ont été réalisées en 1973 dans des études sur la mesure du dioxyde de soufre dans l'air lors d'une exposition contrôlée (Palmer and Gunnison, 1973; Reiszner and West, 1973). L'idée d'appliquer des capteurs passifs à l'analyse de l'eau commence alors à se développer. La première ébauche de tels capteurs apparaît en 1974 dans une publication de Benes et Steinnes (Benes and Steinnes, 1974). Dans cette étude, les auteurs utilisent des sacs à dialyse contenant de l'eau ultra pure pour accumuler les éléments inorganiques dissous dans des eaux de surface. Si le concept semble prometteur, les quelques mL d'eau pure utilisés comme phase réceptrice de ce capteur ne permettent pas d'accumuler une quantité de contaminants suffisante pour la quantifier. Ce n'est que bien plus tard, au début des années 1980 qu'apparaissent les premiers capteurs passifs réellement applicables à l'analyse de l'eau. En 1982, Black et al. réalisent une étude sur l'échantillonnage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les systèmes aquatiques en utilisant une simple membrane en polypropylène (Black et al., 1982). La technique évolue alors lentement jusqu'à ce que Södergren développe un système constitué d'un sac de cellulose rempli d'hexane, permettant d'échantillonner les composés organiques hydrophobes (Södergren, 1987). Dès lors,

l'échantillonnage intégratif connaît un essor fulgurant et le nombre de publications liées au développement de nouveaux capteurs passifs ne cesse d'augmenter d'année en année (Figure 1). Aujourd'hui l'échantillonnage passif est devenu une technique utilisée en routine pour l'analyse de l'air, cependant, en ce qui concerne l'analyse des milieux aquatiques, cette technique reste encore limitée au domaine de la recherche

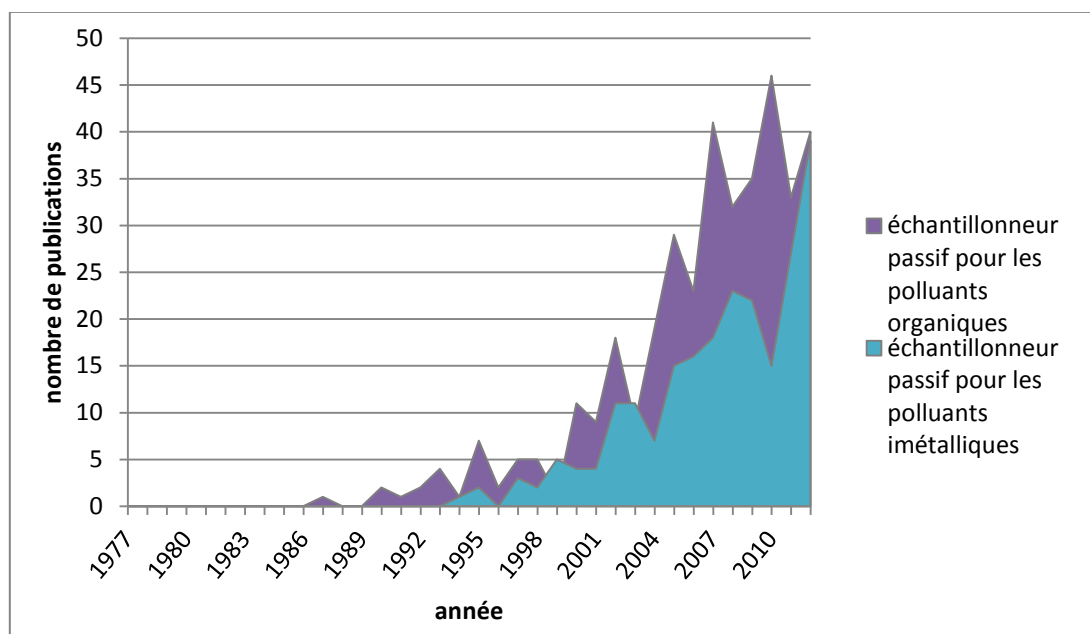


Figure 1. Evolution du nombre de publications par an sur le développement et l'application des capteurs passifs pour la surveillance des contaminants dans l'eau (Recherche dans BiblioPlanets, mots clés : *organic passive sampler and water* ; *metal passive sampler and water*)

2. Principe

Il existe aujourd'hui un grand nombre d'échantillonneurs passifs. La plupart de ces capteurs sont élaborés sur le même principe. Il s'agit d'un dispositif formé d'une phase adsorbante ou absorbante qui constitue la phase réceptrice de l'échantillonneur ainsi que d'une membrane qui permet de séparer la phase réceptrice du milieu. Ces échantillonneurs sont immergés dans l'environnement aquatique pour une durée pouvant aller de quelques jours à plusieurs mois durant laquelle ils vont capter et accumuler les polluants présents dans le milieu.

L'échantillonnage passif est basé sur le transfert de masse. Il s'agit d'un flux des analytes du milieu aqueux vers la phase réceptrice de l'échantillonneur. Ce flux résulte d'une différence de potentiel chimique de l'analyte entre les deux phases qui s'explique par un ensemble de

paramètres physico-chimiques incluant la concentration, la température, la pression ainsi que la force électromotrice (Wijmans and Baker, 1995). L'échantillonnage des polluants suit une cinétique de premier ordre décrite par l'équation 1 :

$$C_s(t) = C_w \left(\frac{k_u}{k_e} \right) (1 - e^{-k_e t}) \quad (1)$$

Où C_s est la concentration de contaminants accumulée dans la phase réceptrice au temps t en ng/g, C_w est la concentration de contaminants dans l'eau en ng/L, k_u (L/g/j) et k_e (j⁻¹) sont respectivement les constantes de sorption et de désorption propres à chaque composé et t la durée d'exposition exprimée en jours. Ainsi la cinétique d'accumulation des contaminants dans la phase réceptrice suit le profil représenté dans la Figure 2.

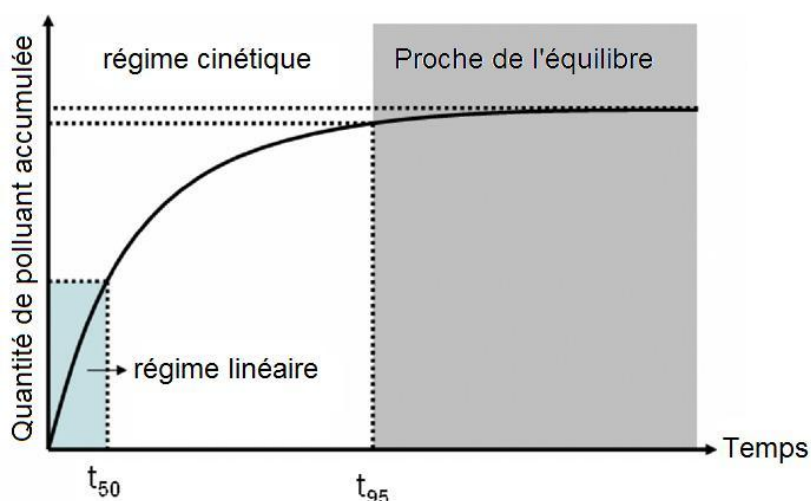


Figure 2. Cinétique d'accumulation des contaminants dans le capteur passif (t_{50} = temps de demi-équilibre, t_{95} = temps à 95% de l'équilibre) (Ouyang and Pawliszyn, 2007)

La cinétique d'échantillonnage présente deux régimes distincts d'accumulation. Après une première phase au-cours de laquelle la quantité de composé accumulée dans la phase réceptrice de l'échantillonneur augmente linéairement, la cinétique d'accumulation ralentit pour atteindre un palier caractéristique d'un équilibre thermodynamique. Cet équilibre est atteint lorsque le potentiel chimique du composé dans la phase réceptrice est égal au potentiel chimique du composé dans l'eau. La vitesse d'apparition de l'équilibre thermodynamique dépend du composé et peut varier de quelques minutes à plusieurs mois.

Ainsi les échantillonneurs peuvent être utilisés soit lorsque le système a atteint l'équilibre, soit dans la phase linéaire d'accumulation. Dans le premier cas l'accumulation est interrompue par l'obtention de l'équilibre ; la quantité d'analyte accumulée par l'échantillonneur ne varie alors plus en fonction du temps d'immersion. Seule une variation de concentration d'analyte dans

la phase aqueuse peut entraîner un changement dans la quantité d'analyte accumulée par l'échantillonneur. Dans le second cas l'accumulation est stoppée lorsque l'utilisateur met fin à la période d'exposition de l'échantillonneur.

2.1. Echantillonneurs utilisés à l'équilibre

Cette approche étant basée sur l'utilisation d'un temps d'exposition suffisamment long pour permettre au système d'atteindre l'équilibre, on considère que le temps t tend vers l'infini. L'équation 1 peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$C_s(t) = C_w \left(\frac{k_u}{k_e} \right) = C_w K_{sw} \quad (2)$$

Où $K_{sw} = \frac{k_u}{k_e}$ est le coefficient de partage phase réceptrice/eau du composé.

Il est ainsi possible de déterminer la concentration de composé dans l'eau simplement par le biais du K_{sw} de l'analyte. Si cette approche d'échantillonnage s'avère très facile à utiliser, son utilisation est limitée aux échantillonneurs présentant un temps d'équilibre court, un temps de réponse rapide et nécessite également des conditions d'échantillonnage d'une grande stabilité. D'autre part, elle ne permet pas de déterminer la concentration moyenne pondérée sur le temps TWA (Time Weight Average).

2.2. Echantillonneurs utilisés en régime linéaire

Le régime d'accumulation linéaire repose sur le fait que le transfert de masse de la phase aqueuse vers la phase réceptrice de l'échantillonneur est linéairement proportionnel à la différence d'activité chimique du composé entre les deux phases (Vrana et al., 2005a). Pendant cette période de la cinétique d'accumulation, la désorption d'analyte de la phase réceptrice dans l'eau est négligeable ainsi k_e est négligeable devant k_u . L'équation 1 est alors réduite à :

$$C_s(t) = C_w k_u t \quad (3)$$

Cette équation peut être réarrangée pour obtenir la relation équivalente suivante (Kingston et al., 2000) :

$$M_s(t) = C_w R_s t \quad (4)$$

Où M_s est la masse de contaminant accumulée dans la phase réceptrice du capteur exprimée en ng et R_s est le taux d'échantillonnage exprimé en L/j. Le taux d'échantillonnage correspond au volume d'eau traité par l'échantillonneur par unité de temps pour un composé donné. Il ne varie pas en fonction de la concentration en analytes du milieu mais dépend de nombreux paramètres environnementaux tels que le débit, la température, le pH, la salinité du milieu et le biofouling (Söderström et al., 2009). Ce taux d'échantillonnage peut être déterminé soit à l'aide d'une équation empirique soit à l'aide d'une pré-calibration en laboratoire durant laquelle les capteurs sont exposés à une phase contaminée de concentration connue pendant un temps donné. Le taux d'échantillonnage (R_s) du dispositif dépend également de la surface de l'échantillonneur en contact avec le milieu, comme le montre la relation suivante :

$$R_s = k_0 A \alpha \quad (5)$$

Où k_0 est le coefficient de transfert de masse global (cm/s), A est la surface de la membrane (cm²) et α est la surface de pore de la membrane exprimée en pourcentage de la surface totale. Dans cette équation R_s est exprimé en cm³/s soit en mL/s.

Contrairement aux capteurs fonctionnant à l'équilibre, les échantillonneurs utilisés en régime linéaire sont capables de déterminer la TWA et permettent donc d'intégrer les pics de contamination ainsi que les variations de contamination de la phase aqueuse. Cependant afin de se placer en régime d'accumulation linéaire, il est nécessaire d'utiliser des échantillonneurs présentant un temps d'équilibre long et d'utiliser un temps d'immersion ne dépassant pas le temps de demi-équilibre (t_{50}). Ce temps de demi-équilibre est propre à chaque composé et peut être calculé par le biais de l'équation suivante (Vrana et al., 2006b) :

$$t_{50} = \ln 2 \left(\frac{K_{sw} V_s}{R_s} \right) = \frac{\ln 2}{k_e} \quad (6)$$

Où V_s est le volume de la phase réceptrice en L.

2.3. Influence de la membrane sur l'échantillonnage

Comme cela a été dit précédemment, les échantillonneurs sont formés d'une phase réceptrice séparée du milieu par une membrane. Dans le cas des capteurs dédiés à l'analyse des milieux aquatiques, les membranes utilisées sont constituées de polymères tels que le polyéthylène (PE), le polydiméthylsiloxane (PDMS), une polysulfone (PSU), la cellulose régénérée, l'acétate de cellulose (CA), le polytétrafluoroéthylène (PTFE) plus connu sous le nom commercial Téflon®, le nylon, le polypropylène (PP) ou encore le chlorure de polyvinyle (PVC). Cette membrane en plus d'être sélective vis-à-vis de certaines classes de composés, joue un rôle prépondérant quant à la vitesse et au taux d'accumulation des composés de la phase aqueuse vers la phase réceptrice de l'échantillonneur. En effet cette membrane forme une barrière à travers laquelle les composés vont circuler soit par diffusion, soit par perméation à travers la couche d'eau stagnante contenue dans les pores. Ainsi, le transfert de masse peut être décomposé selon les étapes suivantes: après avoir franchi la couche limite aqueuse présente à la surface de la membrane, les composés traversent la membrane, puis la couche limite de la phase réceptrice où ils sont enfin absorbés (Figure 3). Une phase de biofilm peut se rajouter entre la couche limite aqueuse et la membrane lors d'une exposition prolongée.

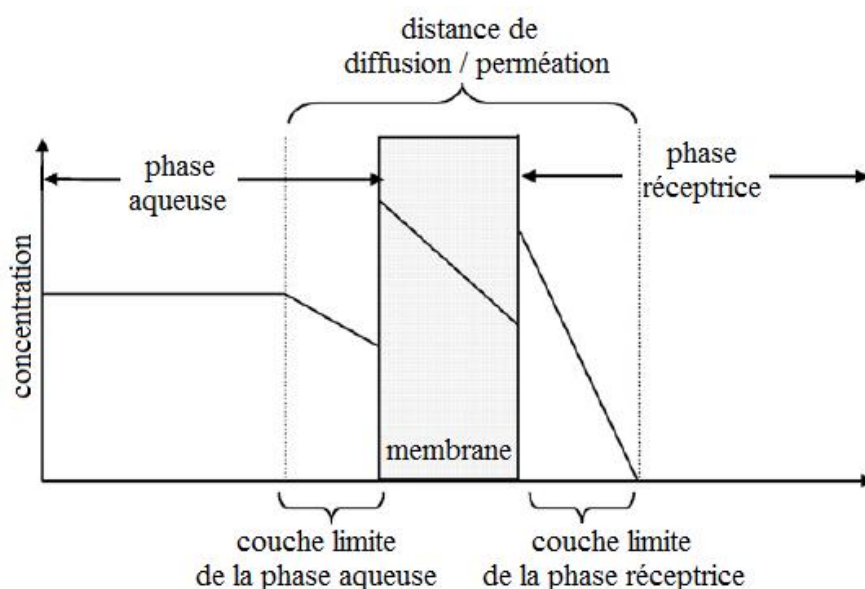


Figure 3. Profil de concentration observé de part et d'autre de la membrane d'un échantillonneur intégratif (Mills et al., 2007)

Le transfert de masse global dépend donc de la diffusion des composés au travers des différentes couches, à l'exception de la phase réceptrice au sein de laquelle la diffusion est

considérée comme négligeable. L'addition de toutes les résistances au transfert de masse permet d'accéder au transfert de masse global k_0 (cm/s):

$$\frac{1}{k_0} = \frac{\delta_W}{D_W} + \frac{\delta_M}{D_M K_{MW}} + \frac{\delta_B}{D_B K_{BW}} \quad (7)$$

Où δ_W , δ_M et δ_B correspondent aux épaisseurs de la couche limite aqueuse, de la membrane hydratée et du biofilm exprimées en cm. D_W , D_M et D_B correspondent aux coefficients de diffusion dans l'eau, la membrane et le biofilm en cm²/s et K_{MW} et K_{BW} sont les coefficients de partage membrane/eau et biofilm/eau. La résistance au transfert de masse augmente donc avec l'épaisseur efficace (δ) et avec la diminution des coefficients de partition et de diffusion.

Le taux d'échantillonnage étant le plus fortement impacté par le mécanisme le plus lent, la diffusion à travers la couche limite sera majoritaire aux bas débits alors que la perméation à travers la membrane sera majoritaire aux hauts débits.

2.4. Utilisation des composés référence de performance (PRC)

L'échantillonnage du milieu aquatique naturel est régi par l'ensemble des conditions environnementales (conditions hydrodynamiques, température, biofouling, etc...). Toutes ces conditions affectent la cinétique d'échange entre les échantillonneurs intégratifs et le milieu et rendent impossible l'utilisation des constantes (R_S) obtenues au cours des calibrations en laboratoire. Afin de s'affranchir des variations environnementales et de corriger les R_S obtenus en laboratoire, Huckins et al. ont développé une approche basée sur l'utilisation de marqueurs internes qui permettent de suivre les cinétiques d'échanges entre l'échantillonneur et le milieu à analyser (Huckins et al., 2002). L'utilisation de ces composés, plus connus sous le nom de composés référence de performance PRC (Performance Reference Compounds), est basée sur le principe que l'accumulation dans les échantillonneurs passifs est régie par des cinétiques d'échange isotrope. Les composés de référence sont ajoutés à la phase réceptrice juste avant l'exposition des capteurs et sont ensuite désorbés de la phase réceptrice dans le milieu avec une cinétique de premier ordre identique à la cinétique de sorption des composés sur la phase réceptrice. La nécessité de présenter une structure proche du composé d'intérêt et d'être absent dans l'environnement justifie que l'on se soit naturellement tourné vers l'utilisation de composés deutérés comme PRC.

Le comportement des PRC est régi par la même équation dynamique que les autres composés, avec une concentration toujours nulle dans l'eau, d'où l'équation suivante :

$$C_{PRC} = C_{PRC\ 0} \cdot \exp(-k_{e\ PRC} t) \quad (8)$$

Où $C_{PRC\ 0}$ et C_{PRC} correspondent à la concentration en PRC dans la phase réceptrice initialement et après une exposition de temps t (ng/g), $k_{e\ PRC}$ est la constante de désorption du PRC exprimée en j^{-1} et t correspond au temps d'exposition en jours. Ainsi selon l'équation 8, la mesure de la concentration en PRC restant à la fin de l'exposition permet d'estimer directement le $k_{e\text{-}PRC}$ propre aux conditions d'échantillonnage. Un $k_{e\text{-}PRC}$ est donc calculé à partir de la calibration en laboratoire, de même qu'un $k_{e\text{-}PRC\ in\ situ}$ est déterminé suite à l'exposition in situ. Ces deux constantes de désorption du PRC sont ensuite utilisées afin de corriger les taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire pour qu'ils correspondent aux conditions environnementales ($R_{S\ in\ situ}$), comme explicité dans l'équation suivante :

$$R_{S\ in-situ} = \left(\frac{k_{e\ PRC\ in\ situ}}{k_{e\ PRC}} \right) R_S \quad (9)$$

Les taux d'échantillonnage *in-situ* ainsi obtenus permettent d'estimer les concentrations de contaminants présents dans le milieu par le biais de l'équation 4.

3. Les différents types de capteur

3.1. DGT

Le Gradient de Diffusion en Couche mince plus connu sous le nom de DGT (Diffusive Gradient in Thin film) est un dispositif d'échantillonnage qui cible les espèces métalliques labiles. Initialement développé par Davison et Zhang sur les bases d'un échantillonneur similaire ; le DET (Diffusion Equilibrium in Thin film), ce dispositif apparaît pour la première fois en 1994 dans une étude portant sur la mesure du zinc dans l'eau de mer (Davison and Zhang, 1994).

3.1.a. Le dispositif DGT

Le dispositif DGT est composé d'une superposition de deux couches de gels distinctes puis d'une membrane en polycarbonate, le tout étant maintenu par un support en téflon et une

bague scellante (Figure 4). La première épaisseur est constituée d'une couche de ChelexTM 100 ; il s'agit d'un gel imprégné de résine chélatante destiné à complexer et à fixer les espèces métalliques initialement contenues dans le milieu. La seconde épaisseur est constituée d'un gel diffusif composé de gel d'agarose contenant un polymère de polyacrylamide qui va permettre la diffusion des composés du milieu vers la résine fixatrice.

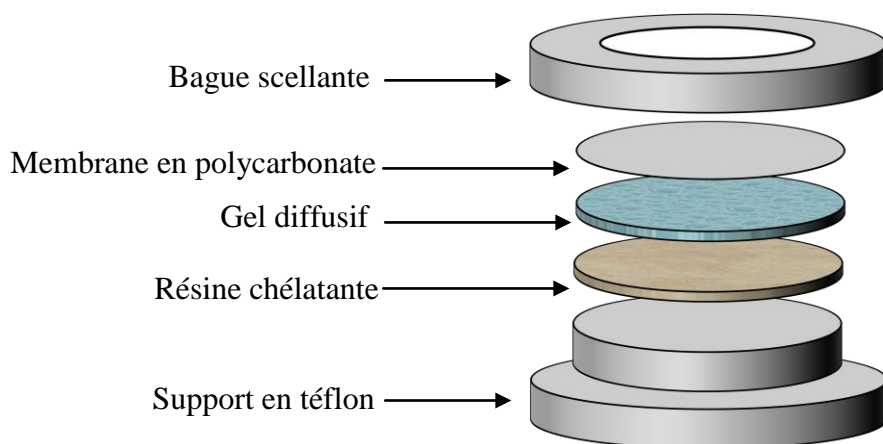


Figure 4. Schéma du dispositif DGT

3.1.b. Principe du DGT

Le DGT, lorsqu'il est déployé, va accumuler les cations métalliques dans la couche de résine, créant un gradient linéaire de concentration entre la résine et l'eau. Ce gradient de concentration va induire un phénomène de diffusion des espèces métalliques du milieu aquatique vers la résine accumulatrice. L'allure du gradient de concentration et donc ce phénomène de diffusion dépend de nombreux paramètres tels que les propriétés physiques du gel, la température, la concentration en espèces métalliques dans le milieu ainsi que la labilité de ces espèces. En solution, les ions métalliques libres sont en équilibre avec les formes complexées qui leur sont associées. Si tous ces complexes sont capables de diffuser à travers la couche de gel tout en restant à l'équilibre avec leur forme libre, seule une partie de ces complexes peut se dissocier au cours de la diffusion suffisamment rapidement pour venir se fixer sur la résine. Il s'agit des complexes labiles. La Figure 5 représente le gradient de concentration des espèces métalliques dans le dispositif DGT pour des complexes de labilité différente.

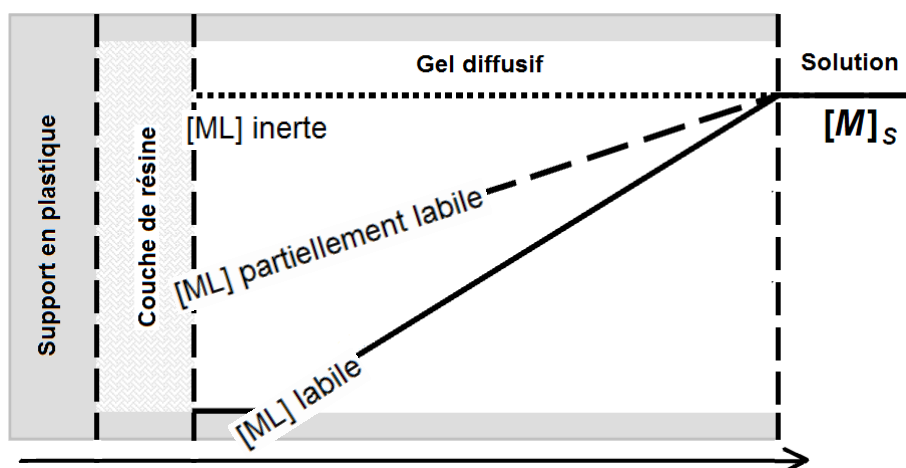


Figure 5. Représentation du gradient de concentration des espèces métalliques en fonction de leur labilité (Ferreira, 2009)

Ainsi le DGT permet de mesurer uniquement les métaux dits labiles dont la dimension est inférieure à la taille des pores du gel diffusif. La quantité de métaux accumulée sur la résine est proportionnelle au temps d'exposition du capteur et à la concentration en métal labile dans le milieu. Il est ainsi possible de déterminer la concentration moyenne en métal labile dans le milieu aquatique par le biais de l'équation suivante :

$$C_w = \frac{M_{DGT} \cdot \Delta g}{t \cdot A \cdot D_{DGT}} \quad (10)$$

Où M_{DGT} est la masse de métal accumulée sur la résine en ng, Δg correspond à l'épaisseur du gel diffusif en cm, t représente la durée de l'immersion du dispositif dans le milieu aquatique exprimée en seconde, A correspond à la surface de gel exposée en cm² et D_{DGT} représente le coefficient de diffusion propre à chaque espèce métallique dans le gel (10⁻⁶ cm².s⁻¹). Dans cette équation C_w est exprimée en ng/cm³ soit ng/mL.

3.1.c. Application du DGT

Depuis l'apparition du premier DGT en 1994, de nombreuses études visant à développer ce dispositif et à étendre son application ont été réalisées. Ainsi le DGT qui était initialement utilisé pour la spéciation des métaux traces est aujourd'hui appliqué non seulement à l'échantillonnage de la plupart des métaux (Fe, Mn, V, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd, Cr...) mais aussi à l'échantillonnage des radionucléides, des cations majeurs (Ca²⁺, Mg²⁺) ainsi que des phosphates. Pour ce faire, différentes résines ont été développées en fonction de l'espèce ciblée (Tableau 1).

variante de résine	espèce ciblée
résine Chelex TM imprégnée de ferrihydrite	P (Zhang et al., 1998; Mason et al., 2005) Mo (Mason et al., 2005) As (Panther et al., 2008) Sb (Österlund et al., 2010) V (Österlund et al., 2010) W (Österlund et al., 2010)
résine imprégnée de dioxyde de manganèse	U (Turner et al., 2012)
agglomérat de nano-cristaux d'oxyde de titane (Metsorb)	As (Bennett et al., 2010) Se(IV) (Bennett et al., 2010) P (Panther et al., 2010) U (Hutchins et al., 2012)
gel imprégné d'AgI	S (Teasdale et al., 1999)
résine échangeuse de cations (AG50W-X8)	Cs (Chang et al., 1998) Sr (Chang et al., 1998)
résine échangeuse d'anions fonctionnalisée avec des groupements quaternaires (DOWEX 2x8-400) ou (DE 81)	U (Li et al., 2006; Li et al., 2007)
membrane échangeuse d'ions en phosphate de cellulose (Whatman P81)	Ca (Li et al., 2002) Mg (Li et al., 2002)
résine imprégnée de CFCN (Cu ₂ Fe(CN) ₆)	Cs (Li et al., 2009)
résine à base de silice fonctionnalisée avec du 3-mercaptopropyle	Hg (Docekalova and Divis, 2005; Clarisse and Hintelmann, 2006)
résine à base d'amine quaternaire (TEVA)	Tc (French et al., 2005)
résine fonctionnalisée avec du 5-sulphophényl-azo-8-hydroxyquinoline (spheron oxin)	U (Gregusova and Docekal, 2011)

Tableau 1. Bilan des différentes résines développées

Actuellement le DGT est devenu un outil communément utilisé dans de nombreuses campagnes de surveillance de la qualité de l'eau. Les études traitant de l'utilisation de DGT pour échantillonner des masses d'eau naturelles se multiplient ; qu'il s'agisse d'eaux océaniques (Larner et al., 2006), d'eaux estuariennes (Montero et al., 2012) ou encore de rivières (Casiot et al., 2009). Toutefois l'usage de ces dispositifs ne semble pas encore s'être répandu outre mesure à l'analyse des masses d'eau modifiées par l'homme puisque les études sur l'application des DGT pour la mesure des métaux labiles présents dans les eaux urbaines et les effluents industriels sont encore peu nombreuses. Buzier et al. ont été les premiers à appliquer les DGT aux eaux urbaines dans le cadre d'une étude sur la spéciation des métaux (Buzier et al., 2006). Dans cette étude, des DGT ont été exposés ex-situ à des eaux urbaines préalablement filtrées pendant des temps allant de 3h à 24h. Les résultats obtenus ont montré une accumulation du cuivre sur la résine linéaire en fonction du temps. Si ces résultats permettent de démontrer que le dispositif est applicable à l'échantillonnage de ce type de

milieu aquatique, ils ne permettent pas de présager quant à la validité de la mesure dans le cadre d'une utilisation directement in-situ. En effet, au cours d'une exposition in-situ, de nombreux paramètres environnementaux peuvent altérer la capacité d'accumulation du dispositif ; le biofouling, la température de l'effluent ou encore l'agitation du milieu. Aussi il est nécessaire de vérifier la linéarité de l'accumulation dans les conditions in-situ afin de valider la mesure obtenue par DGT. Actuellement il n'existe pas encore de publication traitant de l'application des DGT directement dans des effluents mais des études sont en cours de réalisation (Gourlay-Francé C., 2009).

Fort de son succès concernant l'analyse des milieux aquatiques, le dispositif DGT a également été décliné sous forme de plaque pour l'étude de l'interface eau/sédiment. Dans ce contexte, les DGT peuvent permettre de réaliser des profils de concentrations en profondeur et d'étudier les phénomènes redox qui ont lieu en surface des sédiments (Wu et al., 2011).

3.1.d. Les limites du DGT

Les DGT étant parmi les échantillonneurs les plus aboutis, la plupart des problèmes liés à l'utilisation de tels capteurs ont été résolus. Néanmoins le dispositif présente encore certains inconvénients ; le principal étant que ce dispositif est restreint à l'échantillonnage des polluants inorganiques. Ainsi, le plus souvent les DGT sont utilisés en complément d'autres capteurs dédiés à l'échantillonnage des polluants organiques. D'autre part, la durée moyenne d'exposition de ces dispositifs est d'une semaine, ce qui rend ce dispositif inadapté aux longues campagnes de surveillance.

3.2. SPMD

La membrane semi-perméable ou SPMD (Semi-Permeable Membrane Device) est le plus ancien et le plus abouti de tous les capteurs passifs dédiés à l'échantillonnage des composés organiques. Développé par Huckins et al. pour l'échantillonnage des polluants organiques persistants dans l'eau, le SPMD apparaît pour la première fois dans une publication en 1990 (Huckins et al., 1990) puis il est par la suite appliqué à l'échantillonnage de l'air (Petty et al., 1993). Aujourd'hui, on recense plus de 300 publications concernant les membranes semi-perméables.

3.2.a. Le dispositif SPMD

Le dispositif SPMD est constitué d'un tube en polyéthylène basse densité (LDPE) contenant une mince couche de trioléine synthétique de haute pureté (1 mL). Le dispositif ainsi formé présente un rapport surface de LDPE exposée/volume de trioléine très important ($460 \text{ cm}^2/\text{mL}$). Le LDPE, contrairement à la plupart des membranes utilisées par les différents échantillonneurs, est un matériau de très faible porosité. Il est constitué d'une chaîne polymérique qui forme de petites cavités de diamètre maximal de l'ordre de 10 \AA qui permettent d'exclure les molécules de grosse taille ou qui sont adsorbées sur les colloïdes ou les acides humiques. La trioléine est un composé hydrophobe. Employée comme phase réceptrice, elle permet de dissoudre les composés organiques non polaires présentant un coefficient de partition octanol/eau $3 < \log K_{OW} < 8$. Ainsi seuls les composés organiques dissous libres et sous forme non ionique vont diffuser à travers la membrane en LDPE et s'accumuler dans la trioléine et partiellement dans le polymère lui-même, comme représenté dans la Figure 6. Les SPMD sont donc particulièrement adaptés à l'échantillonnage des HAP, des polychlorobiphényles (PCB), des polluants organochlorés ainsi que des benzènes et des phénols chlorés.

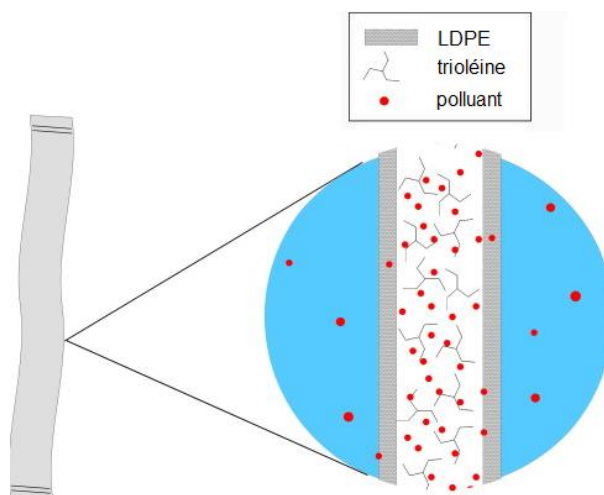


Figure 6. Schéma du dispositif SPMD (Esteve-Turrillas et al., 2007)

3.2.b. Principe du SPMD

Comme expliqué précédemment, les SPMD vont présenter 2 régimes d'accumulation ; une première phase d'accumulation linéaire suivie d'un état d'équilibre. Quelle que soit la phase dans laquelle l'exposition de l'échantillonneur se termine, l'équation (1) générale donnant la

concentration accumulée dans le SPMD peut alors s'exprimer sous la forme suivante (Huckins et al., 1993):

$$C_L = K_{SW}C_W(1 - \exp(-\frac{R_S t}{V_L K_{SW}})) \quad (11)$$

Où K_{SW} est le coefficient de partage entre l'échantillonneur et l'eau correspondant au rapport des constantes k_u/k_e définies dans l'équation 1. C_L et C_W sont les concentrations de composés dans la trioléine et dans l'eau en ng/L, R_S est le taux d'échantillonnage spécifique à chaque composé exprimé en mL/s, t correspond au temps d'exposition en seconde et V_L est le volume de trioléine exprimé en mL.

Cependant au cours de leur exposition, qui peut varier de quelques jours à plusieurs mois, les SPMD n'atteignent généralement pas leur état d'équilibre. Ainsi, dans l'hypothèse qu'on se situe en régime d'accumulation linéaire, que la température du milieu est constante et que la membrane ne relargue pas de composé, le dispositif SPMD permet de déterminer la TWA par le biais de l'équation suivante (Kot et al., 2000):

$$C_L = \frac{D_M K_{MW} C_W A t}{V_L Z} \quad (12)$$

D_M est le coefficient de diffusion en cm^2/s , K_{MW} est le coefficient de partition membrane-eau, A est la surface de la membrane exprimée en cm^2 et Z correspond à l'épaisseur de la membrane LDPE en cm. Cette équation peut être réduite à :

$$C_W = \frac{C_L V_L}{R_S t} \quad (13)$$

Ainsi la simple connaissance du taux d'échantillonnage permet de déterminer la concentration de composés présents dans l'eau. Les taux d'échantillonnage de nombreux composés sont répertoriés dans la littérature. En cas d'absence de données sur le composé d'intérêt, le taux d'échantillonnage peut être déterminé par une simple calibration du dispositif en laboratoire. Cette estimation de la concentration sera d'autant plus robuste pour un échange de cinétique lente (composé de durée de demi-vie longue).

3.2.c. Application du SPMD

Depuis leur élaboration au début des années 1990, les SPMD ont été particulièrement développés. Ils sont maintenant appliqués à la détermination de la concentration de nombreux

polluants organiques aussi bien dans les milieux aquatiques, que dans l'air ou dans les sols et ont supplanté les organismes aquatiques utilisés jusque là comme bio-indicateurs des polluants organiques persistants (POP) au cours des études de surveillance de la qualité de l'eau. En effet, de nombreuses études ont montré une forte corrélation entre la quantité de polluants organiques accumulée par les poissons et celle accumulée par les SPMD ; corrélation renforcée par la faible métabolisation du composé d'intérêt (Richardson et al., 2001; Gourlay et al., 2005).

Appliqué depuis longtemps à l'échantillonnage des rivières (Mueller et al., 2011) et des milieux marins (Degger et al., 2011), l'utilisation du dispositif SPMD s'est même étendue aux eaux usées (Harman et al., 2011). En effet, les SPMD permettent une extraction des composés organiques hydrophobes beaucoup plus aisée que les techniques d'extraction dites « classiques » (extraction liquide-liquide) qui s'avèrent difficiles à réaliser dans le cadre de matrices complexes telles que les eaux usées. Ainsi différentes études réalisées en milieu complexe ont montré que les SPMD permettent de détecter des composés organiques hydrophobes non détectables par échantillonnage ponctuel (Stuer-Lauridsen and Kjolholt, 2000; Wang et al., 2001). Initialement le dispositif était calibré en laboratoire puis exposé dans un milieu naturel qui présentait parfois des conditions environnementales différentes (température, flux, turbidité, biofouling, photodégradation...). Les résultats obtenus par SPMD étaient donc peu robustes et l'interprétation ; délicate. Ainsi les SPMD ont longtemps été utilisés à des fins de screening.

3.2.d. Les limites du SPMD

La principale limite des SPMD provient du fait que le dispositif présente un régime d'accumulation curvi-linéaire. A l'inverse des dispositifs strictement intégratifs qui permettent de mesurer la concentration moyenne en contaminants sur toute la durée d'exposition et des dispositifs à l'équilibre qui mesurent plutôt la concentration du milieu à la fin de l'exposition, le SPMD permet d'obtenir un résultat intermédiaire entre ces deux cas. Ainsi un pic de contamination survenant sur la fin de la période d'exposition aura plutôt tendance à donner lieu à une surestimation de la concentration déterminée par SPMD tandis qu'un pic de contamination au début de la période d'exposition donnera plutôt une sous-estimation (Gourlay-Francé et al., 2008). Le degré de curvilinéarité étant relié à la durée de demi-vie du composé étudié ($t_{1/2}$), ce biais dans la mesure sera d'autant plus important que la durée de demi-vie du composé étudié est faible.

Un autre inconvénient majeur réside dans la limitation des composés étudiés avec ce type de dispositif. En effet, les SPMD permettent d'échantillonner uniquement les composés organiques hydrophobes ($\log K_{OW} > 3$).

D'autre part, les SPMD sont constitués d'une membrane présentant une surface très importante. Si cette surface de contact confère au dispositif des taux d'échantillonnage de l'ordre de la dizaine de L/jour, cela favorise également le développement du biofilm. Le biofilm entraînant une diminution de l'accumulation des composés dans la phase réceptrice de l'échantillonneur, ce dispositif nécessite un nettoyage régulier de la membrane au cours de l'exposition ainsi qu'avant l'analyse.

Enfin le dispositif étant capable d'échantillonner tous les milieux, il est important de prendre de nombreuses précautions lors du transport avant et après le déploiement afin de ne pas contaminer la trioléine avec les contaminants présents dans l'air.

3.3. POCIS

Introduits bien plus tard dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques, les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Samplers) constituent un complément par rapport aux SPMDs. Développés par les scientifiques de l'USGS Columbia Environmental Research Center ; Petty et al. en 2002 (Petty et al., 2002), ils sont destinés à l'échantillonnage des composés organiques hydrophiles.

3.3.a. Le dispositif POCIS

Les POCIS sont constitués de 200 mg de phase adsorbante solide contenue entre deux membranes microporeuses en polyéther-sulfone (PES) maintenues ensemble grâce à un système de compression composé de deux disques en inox comme représenté sur la Figure 7. Parmi les différents polymères envisagés pour jouer le rôle de membrane, le PES est celui qui présente la meilleure combinaison entre une forte affinité pour les molécules organiques hydrophiles, une surface de biofouling minimale et la solidité nécessaire à une exposition à long terme (Alvarez et al., 2004). Ces membranes, dotées de pores de 0,1 μm de diamètre réagissent comme une barrière semi-perméable. Leurs pores, remplis d'eau, facilitent le transport des composés organiques hydrophiles tout en limitant le passage des matières en suspension ainsi que des molécules de grande taille. La surface totale d'exposition sur

l'ensemble des deux membranes confère à ce dispositif un ratio surface d'exposition par masse de sorbant de 200 cm²/g. La phase adsorbante utilisée peut varier en fonction de la classe de composée ciblée.

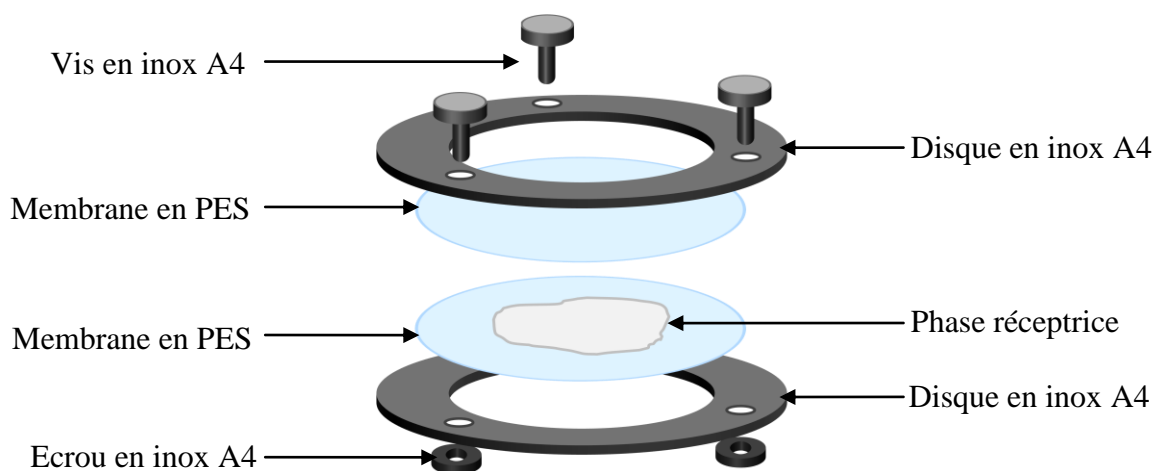


Figure 7. Schéma du dispositif POCIS

Communément, deux types de configuration POCIS sont utilisés. Les POCIS de configuration « générique » possèdent une phase réceptrice composée d'un mélange de trois phases adsorbantes ; l'Isolute® ENV+ et l'Ambersorb® 1500 dispersés sur du S-X3 Biobeads®. L'Isolute® ENV+ est une résine constituée d'un copolymère de polystyrène et de divinylbenzène hydroxylée hyper-réticulée développée pour la rétention de composés très polaires qui ne sont pas retenus par les phases C8 ou C18, traditionnellement utilisées en chromatographie. L'Ambersorb® 1500 est une résine à base de carbone obtenue par pyrolyse partielle d'une résine macro-réticulée de styrène-divinylbenzène riche en soufre. Ce procédé permet d'obtenir une résine dépourvue de groupes fonctionnels ioniques parfaitement adaptée à la sorption des herbicides. Cependant cette phase présente également une trop forte affinité pour certains autres composés polaires qu'elle adsorbe de manière irréversible. Afin de pallier ce problème, Alvarez et al. (Alvarez et al., 2004) ont dispersé l'Ambersorb® 1500 sur du S-X3 Biobeads®, un copolymère de styrène divinylbenzène poreux couramment utilisé pour la séparation des polymères organiques et autres substances hydrophobes dont la masse moléculaire est inférieure à 2000 Da. Cette configuration « générique » est particulièrement adaptée à l'accumulation des pesticides, des hormones naturelles et synthétiques, de nombreux composés issus d'effluents ainsi qu'à la plupart des composés organiques solubles dans l'eau.

Les POCIS de configuration « pharmaceutique », quant à eux, utilisent une phase adsorbante de type Oasis HLB® (Hydrophilic Lipophilic Balanced) constituée d'une résine basée sur un copolymère de divinylbenzène et de N-vinylpyrrolidone. La phase Oasis HLB® allie donc les propriétés du N-vinylpyrrolidone qui présente des sites accepteurs de liaison hydrogène ainsi qu'une forte affinité pour les groupements aromatiques caractéristiques du divinylbenzène. Cette phase constitue un bon compromis entre une bonne capacité de rétention et une facilité d'extraction par rapport au mélange triphasique qui présente une trop forte affinité avec les groupements fonctionnels présents chez la plupart des composés pharmaceutiques et donc une extraction difficile à réaliser. Les deux configurations sont donc complémentaires. Néanmoins Mazzella et al. ont montré que les POCIS « pharmaceutiques » s'avéraient plus efficaces que les POCIS « générique » pour échantillonner les herbicides polaires (Mazzella et al., 2007). Au contraire Li et al. ont observé un meilleur échantillonnage de nombreux composés pharmaceutiques par les POCIS « génériques » que par les POCIS « pharmaceutiques » (Li et al., 2010).

3.3.b. Principe du POCIS

Bien qu'ils répondent à une cinétique d'accumulation de premier ordre, ces dispositifs présentent un temps d'équilibre très long et peuvent être exposés dans le milieu pendant plus de deux mois tout en restant en régime linéaire d'accumulation. Pendant cette phase, les POCIS vont accumuler les composés organiques polaires avec un $\log K_{OW} < 3$. La quantité de composés accumulée sur la phase réceptrice est proportionnelle à la concentration de contaminants en solution et au temps d'exposition, comme explicité dans l'équation suivante :

$$C_{POCIS} = \frac{C_W R_S t}{M_{POCIS}} \quad (14)$$

Où C_{POCIS} est la concentration d'analytes dans la phase réceptrice du POCIS exprimée en ng/g, C_W est la concentration de composés dans l'eau (TWA) en ng/L, R_S est le taux d'échantillonnage en L/j, t est la durée d'exposition du POCIS en jours et M_{POCIS} est la masse de phase adsorbante dans le POCIS exprimée en g. Ainsi la quantité de composés adsorbée dépend du taux d'échantillonnage, lui-même fortement lié au phénomène de transfert de masse des analytes dans le dispositif. Dans le POCIS, le transfert de masse peut se décomposer en plusieurs étapes : la circulation des composés dans le milieu aqueux, la diffusion à travers la couche limite aqueuse et le biofilm, la diffusion à travers les pores de la membrane et à travers la matrice de la membrane elle-même, la diffusion à travers la couche

limite aqueuse associée à la membrane et enfin la diffusion à travers les particules déjà adsorbées. Toutes ces étapes constituent des obstacles au transfert de masse qui vont s'additionner et entraîner une diminution du taux de composés adsorbés dans la phase réceptrice du POCIS, comme représenté sur la Figure 8.

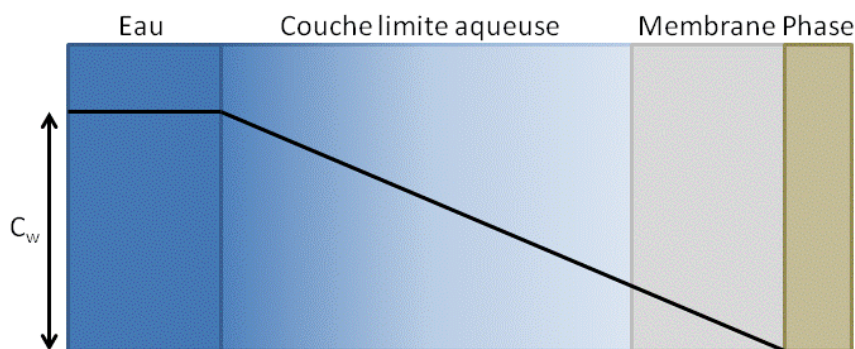


Figure 8. Représentation des obstacles au transfert de masse dans un POCIS

Parmi toutes ces étapes, le transfert de masse est principalement contrôlé par la diffusion à travers la membrane ainsi que par la diffusion à travers la couche limite aqueuse.

Pour les composés hydrophiles présentant un $\log K_{OW} < 3$, le taux d'échantillonnage est principalement dépendant du phénomène de diffusion à travers la couche limite aqueuse. Le taux d'échantillonnage peut être déterminé par l'équation suivante :

$$R_S = \frac{D_W}{\delta_W} A \quad (15)$$

Où D_W est le coefficient de diffusion du composé étudié dans l'eau exprimé en cm^2/s , δ_W est l'épaisseur de la couche limite aqueuse en cm et A est la surface de la membrane en cm^2 . Dans cette équation R_S est exprimé en mL/s .

Cependant, lorsque le débit augmente, l'épaisseur de la couche limite aqueuse diminue. Le phénomène de diffusion à travers la membrane devient alors majoritaire. Le taux d'échantillonnage est régi par l'équation suivante :

$$R_S = \frac{D_M}{\delta_M} K_{MW} A \quad (16)$$

Où D_M est le coefficient de diffusion du composé à travers la membrane en cm^2/s , δ_M l'épaisseur de la membrane hydratée exprimée en cm et K_{MW} est le coefficient de partition membrane-eau.

3.3.c. Application du POCIS

Les POCIS pouvant être immergés pendant une durée prolongée tout en conservant leur caractère intégratif, ils constituent un outil parfaitement adapté à la surveillance des milieux aquatiques. Ils sont aujourd'hui couramment employés lors des diverses campagnes de surveillance, que ce soit aux Etats-Unis, au Canada ou en Europe. Les POCIS permettent d'obtenir différentes informations en fonction de leur utilisation. Utilisés comme simple outil de screening, les POCIS peuvent permettre d'évaluer une source de contamination (Bartelt-Hunt et al., 2009), d'étudier l'influence des saisons sur la contamination d'une masse d'eau (Fent et al., 2010) ou encore de déterminer un gradient de concentration.

Les POCIS peuvent également être utilisés dans des études quantitatives. Préalablement calibrés, ils permettent de calculer la TWA. Ils ont ainsi permis de calculer la concentration moyenne pour de nombreux composés organiques dans des milieux divers ; stations d'épuration (Jones-Lepp et al., 2004), eaux de surface (Alvarez et al., 2004), eaux marines (Munaron et al., 2011). La plupart des études réalisées jusqu'à maintenant utilisent une calibration en laboratoire afin de déterminer les R_s nécessaires au calcul de la TWA. Cependant les concentrations obtenues avec cette méthode ne correspondent généralement pas à la concentration moyenne obtenue à partir d'une série de prélèvements ponctuels effectuée au même point sur la même période. Cette différence s'explique par plusieurs paramètres, comme la différence de température entre le laboratoire et le site d'exposition ou encore la présence de carbone organique dissous dans l'eau étudiée. Pour pallier ce problème, Zhang et al. ont réalisé au préalable de la campagne d'analyse une calibration des POCIS directement in-situ (Zhang et al., 2008). Si cette technique s'est montrée efficace pour les médicaments, les résultats n'ont pas été concluants pour les EDC (Endocrine Disrupting Chemicals). Une autre approche consiste à utiliser des PRC. Mazella et al. ont montré que la déisopropylatrazine (DIA) présente toutes les caractéristiques d'un bon PRC pour les POCIS de configuration pharmaceutique (Mazzella et al., 2007). A ce jour, cette technique est encore peu développée et il n'existe pas d'autre publication traitant de l'usage des PRC avec le dispositif POCIS.

Couplés avec des tests sur des organismes biologiques tels que les bactéries ou les levures, les POCIS permettent d'évaluer la toxicité du milieu analysé. Cette toxicité peut être mise en relation avec la TWA de certains composés. Le test le plus couramment appliqué aux POCIS est le YES test (Yeast Estrogen Screen). Basé sur une souche de levure possédant un gène

exprimant le récepteur humain aux œstrogènes, ce test va réagir à la présence de perturbateurs endocriniens dans les extraits de POCIS. De nombreuses études appliquant le YES test aux rejets des stations d'épuration dans les rivières ont montré une réponse positive. Le couplage d'autres tests biologiques avec les POCIS est en cours de développement.

3.3.d. Les limites du POCIS

Si les POCIS ont été développés pour les composés organiques présentant un $\log K_{OW} < 3$, ils ont également été appliqués à l'échantillonnage des composés présentant un coefficient de partition octanol/eau plus élevé. En effet, dans une étude réalisée récemment, Morin et al. ont dénombré plus de 300 molécules détectables ou quantifiables par POCIS (Morin et al., 2012). Parmi ces molécules, beaucoup présentent un $\log K_{OW} > 4$, telles que le nonylphénol ($\log K_{OW} = 4,48$), le pyrène ($\log K_{OW} = 4,88$) ou encore le traséolide ($\log K_{OW} = 6,14$). Cependant les SPMD sont plus adaptés à l'échantillonnage de ce type de composé.

3.4. Chemcatcher™

En 2000, un nouveau type d'échantillonneur intégratif apparaît ; le Chemcatcher™. De par sa phase réceptrice, cet échantillonneur constitue une alternative intéressante par rapport aux autres échantillonneurs développés jusque là. En effet, le Chemcatcher™ utilise une phase réceptrice particulièrement pratique puisqu'elle ne se présente ni sous forme liquide, ni sous forme de poudre.

3.4.a. Le dispositif Chemcatcher™

Le premier prototype du Chemcatcher™ est mis au point par Kingston et al. (Kingston et al., 2000); chercheurs à l'université de Portsmouth (UK) en 2000. Il est constitué d'une phase adsorbante sous la forme d'un disque Empore™ de 47 mm de diamètre et d'une membrane polymérique, le tout étant scellé dans un support en PTFE comme représenté sur la Figure 9. La dernière partie représentée sur le schéma consiste en une pièce annexe qui joue le rôle de bouchon et permet de fermer l'échantillonneur durant le transport et le stockage afin d'éviter toute perte des contaminants échantillonnés ainsi que toute contamination qui pourrait être imputée à une autre source que le milieu étudié.

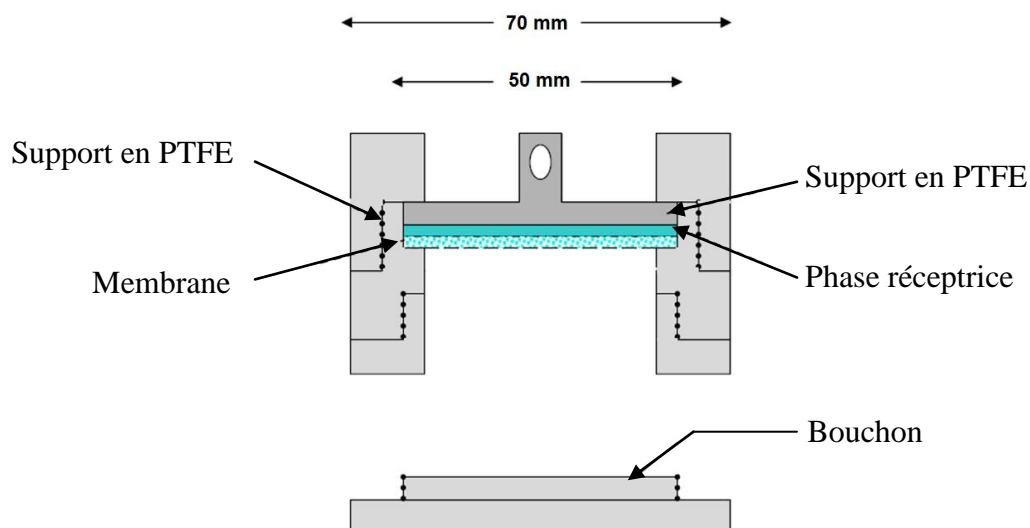


Figure 9. Schéma du dispositif Chemcatcher de 1^{ère} génération

Le disque EmporeTM est constitué de particules d'adsorbant. Ces particules sont maintenues ensemble par le biais d'une matrice inerte faite de PTFE. La phase réceptrice ainsi obtenue est constituée à 90% en masse d'adsorbant et 10% de PTFE. Cette composition, en plus d'éviter la perte de phase dans le milieu est facilement extractible et permet d'obtenir des extraits dits « propres ». Dans le premier prototype du ChemcatcherTM, un disque EmporeTM C₁₈ est utilisé. Afin de cibler les différentes classes de molécules, différentes membranes ont été envisagées pour la construction des ChemcatcherTM : des membranes non poreuses telles que le LDPE et des membranes microporeuses telles que la fibre de verre, le PTFE, le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le CA, le PSU, le PES et la cellulose régénérée. Les résultats obtenus pour 6 composés organiques ; le diuron, l'atrazine, la dieldrine, le PCB 153, le PCB 52 et le phénanthrène (Figure 10) ont permis d'élaborer deux types de ChemcatcherTM. Un dispositif est spécifique aux composés de $\log K_{OW} > 3$ et allie une phase adsorbante C₁₈ avec une membrane non poreuse en LDPE. Le second dispositif, spécifique des composés de $\log K_{OW} < 3$, est constitué d'une phase adsorbante C₁₈ et d'une membrane microporeuse en PSU.

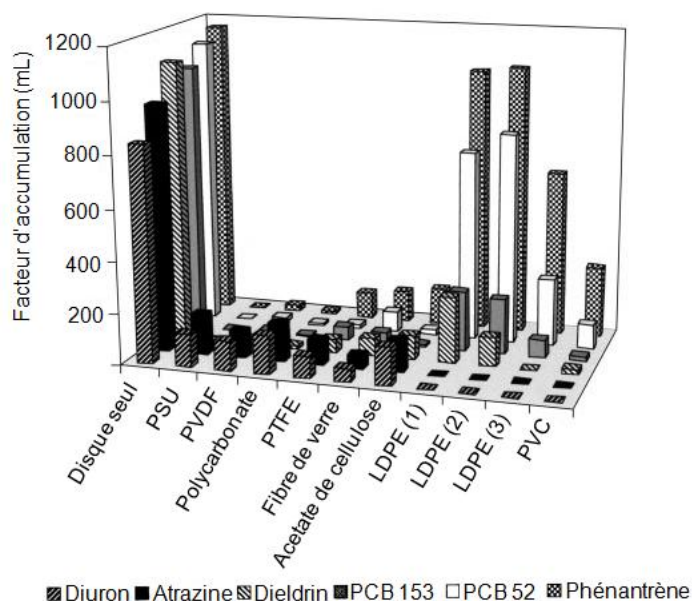


Figure 10. Effet de la membrane sur le taux d'échantillonnage du Chemcatcher (Kingston et al., 2000)

Il existe deux versions du ChemcatcherTM. Dans la première version, la membrane et la phase réceptrice se trouvent à 20 mm de profondeur à l'intérieur du dispositif (Figure 9). Cette géométrie a pour effet d'amortir l'intensité des flux sur l'échantillonneur et donc de réduire le transport des composés vers la membrane. Dans la seconde version, la membrane et la phase réceptrice ne se trouvent plus qu'à 7mm de profondeur à l'intérieur du dispositif. Cette modification permet de favoriser les contacts du flux avec l'échantillonneur et ainsi d'augmenter le taux d'échantillonnage du dispositif. Des études comparatives entre les deux versions du ChemcatcherTM ont montré que le dispositif de seconde génération présente un taux d'échantillonnage pour les composés non polaires ($\log K_{OW} > 3-4$) deux fois supérieur aux taux d'échantillonnage du dispositif de première génération (Greenwood et al., 2007). Si cette version du dispositif est plus sensible que la précédente elle présente l'inconvénient d'être moins robuste car plus sensible aux fluctuations du flux analysé. D'autre part, le ChemcatcherTM de seconde génération ne peut pas être réutilisé contrairement à celui de première génération.

3.4.b. Principe du ChemcatcherTM

Basée sur le même principe que les autres échantillonneurs, l'accumulation des composés au sein de la phase adsorbante du ChemcatcherTM peut donc être reliée à la concentration du milieu comme explicité dans l'équation 4. Néanmoins, dans le cas du ChemcatcherTM, on

considère que l'état d'équilibre est atteint rapidement, que le flux d'analyte est constant et égal dans chacune des couches qui constituent les résistances au transfert de masse (couche limite aqueuse, membrane, etc...) et que la résistance de chacune des barrières au transfert de masse des analytes est indépendante et additive. L'accumulation des composés est alors régie comme suit :

$$M_C(t) = M_C(0) + (C_W K_{CW} V_C - M_C(0)) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{k_0 A}{K_{CW} V_C} t\right) \right] \quad (17)$$

Où $M_C(t)$ et $M_C(0)$ sont les masses de composés dans la phase adsorbante au temps t et au temps initial exprimées en ng, C_W est la concentration de contaminants dans l'eau en ng/mL, K_{CW} est le coefficient de distribution phase réceptrice/eau et k_0 est le coefficient de transfert de masse total en cm/s. Dans cette équation A représente la surface de la membrane exprimée en cm², V_C représente le volume de phase réceptrice en cm³ et t correspond au temps d'exposition du capteur en secondes.

3.4.c. Les différentes classes de composés échantillonnées par Chemcatcher™

Depuis son apparition en 2000, l'application du Chemcatcher™ s'est diversifiée aux différentes classes de polluants grâce aux nombreuses combinaisons phase réceptrice/membrane possibles (Tableau 2).

classes de composés	phase réceptrice	membrane
composés organiques hydrophobes (log K_{OW} > 3)	disque Empore™ de C18	membrane non poreuse de LPDE
composés organiques hydrophiles (log K_{OW} < 3)	disque Empore™ de C18	membrane poreuse de PSU
	disque Empore™ de SDB-RPS (StyreneDivinylBenzene-Reverse Phase Sulfonate)	membrane poreuse de PES
cations métalliques	disque Empore™ de résine chélatante	membrane poreuse de CA
mercure	disque Empore™ de résine chélatante	membrane poreuse de PES
organoétains	disque Empore™ de C18	membrane poreuse de CA

Tableau 2. Configuration des Chemcatchers pour les différentes classes de composés (Greenwood et al., 2007)

- Les composés organiques hydrophobes

La combinaison disque EmporeTM C₁₈/membrane LDPE destinée à échantillonner les composés organiques hydrophobes est l'un des deux premiers dispositifs ChemcatcherTM mis au point par Kingston et al. en 2000. Ce dispositif est par la suite amélioré par Vrana et al. (Vrana et al., 2005b). Ces derniers proposent d'augmenter les taux d'échantillonnage en réduisant le transfert de masse. Pour ce faire, ils ajoutent une petite quantité de n-octanol entre le disque Empore C₁₈ et la membrane en LDPE. Les tests réalisés sur les HAP ont montré que cette technique permettait d'obtenir un taux d'échantillonnage pouvant atteindre 20 fois la valeur obtenue lorsqu'on utilise de l'eau comme solvant interstitiel. Puis en 2006, ils développent l'application des PRC pour la version hydrophobe du ChemcatcherTM en utilisant des HAP perdeutérés comme PRC (Vrana et al., 2006a).

- Les composés organiques hydrophiles

Initialement constitué d'un disque EmporeTM C₁₈ (disque de silice greffée avec des chaînes alkyles de 18 carbones), la première version du ChemcatcherTM semble plus appropriée à la sorption des composés hydrophobes qu'aux composés hydrophiles. En effet, les groupements fonctionnels C₁₈ présentent une forte affinité pour les molécules apolaires. Cependant les groupements silanol non substitués par le C₁₈ présents à la surface de la silice vont quant à eux favoriser les interactions dipôle-dipôle et les liaisons hydrogène avec les groupements fonctionnels polaires. Ainsi la phase C₁₈ semble appropriée à la rétention d'une large gamme de composés. Si cette affinité pour les substances polaires permet au ChemcatcherTM d'être exposé de manière prolongée sans pour autant atteindre la saturation, elle présente également l'inconvénient de rendre difficile l'utilisation de PRC pour ce type de molécules. En effet le faible taux de désorption des composés polaires ne permet pas de mesurer in situ les cinétiques d'échange des composés. Toutefois, une étude récente de Camilleri et al. montre que sur 20 composés deutérés testés, la carbendazime-d₄, le diclofénac-d₄ et l'ibuprofène-d₃ présentent un relativement bon échange isotopique (Camilleri et al., 2012). Des travaux sont en cours de réalisation afin de valider l'utilisation de ces molécules comme PRC dans le cadre d'un échantillonnage en milieu réel. Une autre solution pour résoudre ce problème de PRC consiste à développer de nouvelles phases réceptrices. Aussi, différentes phases commerciales ont été adaptées au ChemcatcherTM afin de lui donner une configuration hydrophile.

La SDB-XC est formée à partir d'un copolymère de poly(styrène-divinylbenzène). Contrairement au disque EmporeTM C₁₈, cette phase n'utilise pas du tout de silice mais des particules de copolymères sphériques, poreuses et réticulées. L'utilisation de ce disque permet donc d'éviter les interactions cationiques secondaires dues à la présence de sites silanols ainsi que les limitations de pH communes aux phases adsorbantes liées à de la silice. Cette phase a été appliquée à l'échantillonnage de pesticides polaires et semi-polaires (Gunold et al., 2008; Schäfer et al., 2008), d'herbicides polaires (Tran et al., 2007) ainsi que sur des composés pharmaceutiques (Vermeirssen et al., 2009).

Comme la SDB-XC, la SDB-RPS est entièrement constituée de particules sphériques et poreuses de copolymère de poly(styrène-divinylbenzène). La différence entre ces deux phases réside dans le fait que le copolymère de poly(styrène-divinylbenzène) qui constitue la phase SDB-RPS est modifié à l'aide de groupement d'acide sulfonique pour la rendre hydrophile. Cette sulfonation confère à la phase une sélectivité pour les composés organiques polaires tels que les perturbateurs endocriniens (Tan et al., 2007), les médicaments (Vermeirssen et al., 2009) et les pesticides (Shaw et al., 2009b)

- Les métaux

En 2001, Persson et al. mettent au point une version de ChemcatcherTM adaptée à l'échantillonnage des métaux (Persson et al., 2001). Ce dispositif utilise un disque EmporeTM en résine chélatante combiné avec une membrane en CA imprégnée d'un agent chimiquement stable et perméable, le Nafion®. Le Nafion® est un polymère de tétrafluoroéthylène sur lequel sont fixés des groupements d'acide sulfonique. Cette structure lui confère un caractère sélectif vis-à-vis des espèces chargées ; les anions étant rejetés de la surface de la membrane. Il permet également de réduire le biofouling à la surface de la membrane.

- Les composés organométalliques

Plus récemment encore, le ChemcatcherTM est adapté à l'échantillonnage des composés organométalliques. En combinant un disque EmporeTM de C₁₈ avec une membrane en CA, Aguilar-Martinez et al. mettent au point une nouvelle version du ChemcatcherTM leur permettant d'échantillonner des organoétains (monobutylétain, dibutylétain, tributylétain et triphénylétain) dans l'eau. Les taux d'échantillonnage de ce dispositif vis-à-vis des différents organoétains permettent d'obtenir une limite de quantification suffisamment basse pour déterminer la TWA en organoétains de la plupart des milieux pollués (Aguilar-Martinez et al.,

2008). Toutefois, l'irrégularité des échanges cinétiques observés entre ce système d'échantillonnage et le milieu ne permet pas l'usage de PRC afin de pallier aux variations liées aux paramètres environnementaux.

3.4.d. Application du Chemcatcher™

Le Chemcatcher™ présente de nombreux avantages ; le principal étant les nombreuses combinaisons phase réceptrice/membrane possibles qui lui permettent d'échantillonner une large gamme de composés tant organiques qu'inorganiques. D'autre part, il possède une faible surface de contact (17,5 cm²) qui permet de minimiser le développement de biofouling. Rapide et simple à mettre en œuvre, peu coûteux en termes de solvant d'extraction, il constitue une alternative intéressante aux autres échantillonneurs intégratifs développés. Ainsi de plus en plus de programmes de surveillance de la qualité des eaux incluent l'utilisation de Chemcatcher™. Si la plupart des études comparatives entre l'échantillonnage ponctuel et l'échantillonnage passif ont montré une faible variation entre les répliques, elles ont aussi mis en valeur une légère sous-estimation des concentrations mesurées via Chemcatcher™ par rapport aux concentrations mesurées lors de l'échantillonnage ponctuel (Kingston et al., 2000; Vrana et al., 2007). Cette sous-estimation peut en partie s'expliquer par le fait que l'échantillonnage intégratif ne tient compte que de la fraction libre des composés présents dans le milieu ainsi que par une surestimation des Rs déterminés au cours des calibrations réalisées en laboratoire. En effet, tout comme les POCIS, les Chemcatcher™ doivent être calibrés en vue d'une analyse quantitative de la composition des milieux.

Si l'utilisation des Chemcatcher™ semble s'être répandue aux eaux naturelles telles que les rivières (Schäfer et al., 2008; Kuster et al., 2010) ou les ports (Aguilar-Martinez et al., 2008), son application à l'analyse des rejets est encore aujourd'hui peu développée. En effet, on ne dénombre actuellement que quelques publications traitant de l'usage des Chemcatcher™ dans les rejets et aucune sur l'utilisation de ce dispositif dans le cadre de rejet industriel. Parmi les rares publications traitant de l'application de Chemcatcher™ à l'échantillonnage d'effluent, on distingue deux techniques. La première technique consiste à placer les capteurs directement dans l'effluent. C'est le cas de l'étude menée par Tan et al. au cours de laquelle des Chemcatchers™ hydrophiles ont été exposés directement dans 5 effluents australiens afin de suivre la concentration en perturbateurs endocriniens dans ces masses d'eau (Tan et al., 2007). Sur les 15 composés étudiés, tous ont été détectés dans les échantillonneurs. La seconde technique consiste à installer les capteurs, non pas dans l'effluent lui-même, mais

dans un système de canaux alimentés en eaux directement depuis le milieu par un système de pompe, comme dans l'étude menée par Vermeirssen et al. afin d'échantillonner les composés organiques polaires contenus dans la rivière Chriesbach (Dübendorf, Suisse) et dans l'effluent Wüeri (Regensdorf, Suisse) (Vermeirssen et al., 2008).

Un autre avantage de ces disques EmporeTM réside dans la possibilité de les associer à certains tests toxicologiques. Dans une étude réalisée dans des stations d'épuration australiennes, Tan et al. ont utilisé des ChemcatcherTM couplés à un test E-screen afin de mesurer l'activité œstrogénique aux cours des différentes étapes du traitement (Tan et al., 2007). Si les extraits de ChemcatcherTM ont montré une activité œstrogénique moins importante que les extraits d'échantillonnage ponctuel, Tan et al. ont néanmoins pu observer une bonne corrélation entre les concentrations déterminées par échantillonnage intégratif et celles déterminées par échantillonnage ponctuel. Plus récemment, Vermeirssen et al. ont utilisés des ChemcatcherTM couplés avec un bio-essai basé sur le taux de photosynthèse d'une algue verte afin d'étudier la présence d'inhibiteurs de photosystème II (atrazine, diuron, isoproturon, irgarol, terbutryne et terbutylazine) dans les effluents d'une station d'épuration. Dans cette étude, une analyse chimique des extraits de chemcatcherTM a été réalisée en parallèle de l'analyse biologique. Les auteurs ont ainsi pu démontrer d'une part une forte corrélation entre les deux types de résultats obtenus, d'autre part que les résultats de l'analyse biologique attestaient de la présence d'une plus grande quantité d'herbicides que ceux identifiés par l'analyse chimique. Ce qui illustre bien l'intérêt que présente un couplage de l'échantillonnage intégratif avec une analyse toxicologique.

3.4.e. Les limites du ChemcatcherTM b

Dotée d'une faible surface spécifique, le ChemcatcherTM présente un faible taux d'échantillonnage et donc une faible sensibilité. La suppression de la membrane suffit à pallier ce problème, comme le montrent les résultats obtenus par Kingston et al. (Figure 10). De plus, cette membrane s'accompagne d'un « lag effect » de plusieurs heures qui correspond au temps nécessaire aux analytes pour diffuser à travers la membrane et atteindre la phase réceptrice. Ainsi le ChemcatcherTM dans cette configuration présente un temps de réponse plutôt long qui le rend inadapté à la détection des événements de pollution épisodique. Cependant l'exposition du dispositif dépourvu de membrane entraîne également une saturation plus rapide de la phase réceptrice. Ainsi Shaw et al. ont démontré lors d'une calibration en laboratoire réalisée avec ChemcatcherTM à base de disque EmporeTM SDB-RPS

exposés à une concentration fixe de pesticides qu'en présence d'une membrane en PES, de tels dispositifs conservaient leur caractère intégratif pendant plus de 30 jours alors que les ChemcatcherTM composé d'un disque EmporeTM seul ne conservent leur caractère intégratif qu'une dizaine de jours (Shaw et al., 2009a). Au-delà, la phase réceptrice arrive à saturation. Il est donc nécessaire d'adapter le dispositif en fonction de l'objectif de la campagne d'échantillonnage ; les dispositifs dotés de membranes étant destinés aux campagnes de surveillance de longue durée ou aux expositions dans les effluents, tandis que les dispositifs dépourvus de membranes sont réservés aux campagnes de courtes durées ainsi qu'aux expositions en milieu faiblement contaminés.

3.5. Dosimètre céramique

Le dosimètre céramique est un système d'échantillonnage intégratif mis au point par Grathwohl en 1999 afin d'échantillonner les polluants organiques dans les eaux souterraines (Martin et al., 2001). Initialement ce dispositif a été développé dans le but de pallier les variations de concentrations des contaminants induites par les changements de flux hydrauliques liés au système de pompes utilisé lors de l'échantillonnage des eaux souterraines. Les dosimètres céramiques ont prouvé leur efficacité dans ce type d'environnement, où les autres systèmes trouvent leur limite.

3.5.a. Le dispositif dosimètre céramique

Le dosimètre céramique est constitué d'un tube en céramique de 5 cm de long et de 1 cm de diamètre rempli de phase adsorbante et fermé à chacune de ses extrémités par un bouchon en PTFE (Figure 11). Doté de pores de 5 nm de diamètre, ce tube agit comme une membrane capable de limiter la diffusion des contaminants depuis le milieu analysé vers la phase réceptrice. Cette porosité peut être modifiée pour obtenir une taille de pore différente en fonction des contaminants ciblés. Il est même possible de réaliser une membrane imperméable aux molécules d'eau.

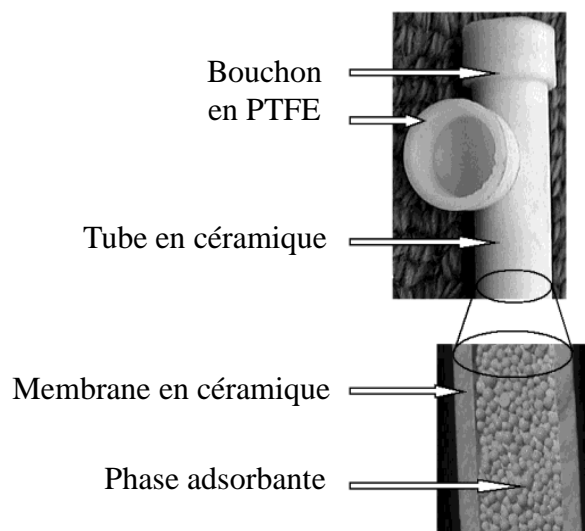


Figure 11. Schéma du dispositif dosimètre céramique (Martin et al., 2003)

Il existe différents types de phase adsorbante en fonction des molécules étudiées. La phase TENAX[®] TA est une résine polymérique macroporeuse (taille moyenne des pores : 200 nm) à base d'oxyde de 2,6-diphénylène adaptée au piégeage des composés volatils et semi volatils tels que les BTEX et les hydrocarbures chlorés volatils (Martin et al., 2001). Cette phase est extraite par thermo-désorption. Aussi, la phase TENAX[®] TA doit rester sèche. Son utilisation nécessite donc un couplage avec une membrane céramique de faible porosité. La phase Dowex Optipore L-493 quant à elle, est un polymère de styrène-divinylbenzène de forme macroporeuse présentant une surface spécifique de 1100 m²/g. Cette phase a montré une grande robustesse pour l'échantillonnage des BTEX, du naphthalène et des alkylnaphtalènes (Martin et al., 2003). Elle présente également de bons rendements d'extraction, tout en utilisant un protocole d'extraction très simple à mettre en œuvre puisqu'il suffit de l'extraire par solvant (acétone). En se basant sur le même principe, une version du dosimètre céramique spécifique aux HAP a été mise au point. Pour ce faire, les chercheurs ont proposé d'utiliser l'Amberlite[™] IRA-743 ; une résine échangeuse d'ions à base de polystyrène macroporeux et fonctionnalisée au N-méthylglucamine (Bopp et al., 2005). Initialement développée pour adsorber le bore, cette résine présente plus généralement une forte capacité de liaison avec les molécules hydrophobes telles que les HAP. Comme pour la phase Dowex Optipore L-493, une simple extraction à l'acétone permet d'obtenir de très bons rendements. Plus récemment une étude a été réalisée sur l'échantillonnage des HAP à l'aide d'un dosimètre céramique utilisant de la phase Biosilon. Cette phase est constituée de billes de polystyrène non poreuses de 160-300 µm de diamètre dotées d'une charge de surface négative. Dernièrement, avec

l'émergence des nouveaux polluants que sont les retardateurs de flamme organophosphorés et bromés, une nouvelle version du dosimètre céramique spécifique à l'échantillonnage de ces composés a été élaborée. Le problème majeur lié à ce type de molécules est la diversité des substances utilisées comme retardateur de flamme. En effet, le terme retardateur de flamme ne correspond pas à une classe de composés mais à une fonction. Aussi les molécules qui composent cette classe sont de nature chimique très variée. C'est pourquoi l'équipe de chercheurs qui s'est penchée sur l'échantillonnage des retardateurs de flamme a proposé d'utiliser de la phase Oasis HLB® comme phase adsorbante, cette phase étant capable d'adsorber efficacement autant les molécules polaires que les molécules apolaires (Cristale et al., 2013).

3.5.b. Principe du dosimètre céramique

Comme pour tous les autres échantillonneurs intégratifs présentés précédemment, les molécules s'accumulent dans la phase adsorbante du dosimètre céramique linéairement avec le temps de contact avec le milieu (Martin et al., 2001). Cette accumulation dépend du flux diffusif des contaminants à travers la membrane en céramique. Elle est donc entièrement contrôlée par le gradient de concentration et par le coefficient de transfert de masse à travers la membrane. On considère qu'il existe deux types de comportement diffusif en fonction de l'hydratation de la phase adsorbante. En effet, lorsque la phase adsorbante est saturée en eau, le flux de masse à travers la membrane en céramique est seulement contrôlé par l'épaisseur de la partie de la membrane qui est saturée en eau (Figure 12).

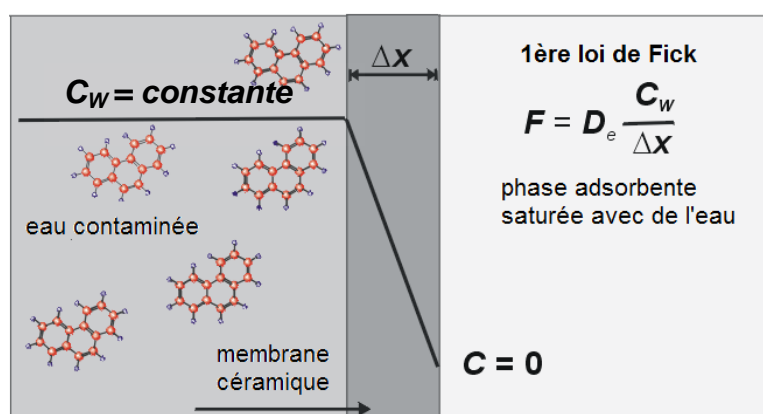


Figure 12. Profil de concentration dans un dosimètre céramique utilisant une phase adsorbante saturée avec de l'eau (Martin et al., 2001)

Il est alors possible de déterminer la masse de contaminants qui a diffusé à travers la membrane et qui s'est accumulée dans la phase adsorbante grâce à la première loi de Fick (équation 18):

$$M_{DC} = F.A.t = D_e \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot A.t \quad (18)$$

Où M_{DC} est la masse de composés accumulée en ng, F est le flux à travers la membrane en céramique en ng/s/cm², A est la surface de contact de la membrane en céramique en cm² et t est le temps de contact en secondes. Dans cette équation, D_e est le coefficient de diffusion efficace dans la membrane en céramique exprimé en cm²/s et $\Delta C/\Delta x$ représente le gradient de concentration à travers la membrane, Δx étant la longueur sur laquelle les molécules vont diffuser, ce qui dans cette configuration correspond à l'épaisseur de la membrane en céramique exprimée en cm et ΔC étant la différence de concentration chimique entre le milieu aqueux analysé et l'eau qui sature la phase adsorbante en ng/mL. La concentration chimique de l'eau qui sature la phase adsorbante étant considérée comme nulle, ΔC peut être simplifié par C_w (ng/mL). La première loi de Fick est alors simplifiée sous la forme :

$$M_{DC} = D_e \cdot \frac{C_w}{\Delta x} \cdot A.t \quad (19)$$

D_e peut être calculé par le biais de l'équation suivante :

$$D_e = D_w \cdot \epsilon^m \quad (20)$$

Où D_w est le coefficient de diffusion dans l'eau en cm²/s, ϵ est la porosité de la paroi en céramique exprimée en pourcentage et m est le facteur exponentiel de la loi d'Archie (constante sans unité approximativement égale à 2).

En revanche, si la phase adsorbante utilisée dans le dosimètre céramique est sèche, les contaminants doivent d'abord diffuser à travers la paroi en céramique puis à travers une couche d'air avant d'être accumulés dans la phase adsorbante (Figure 13).

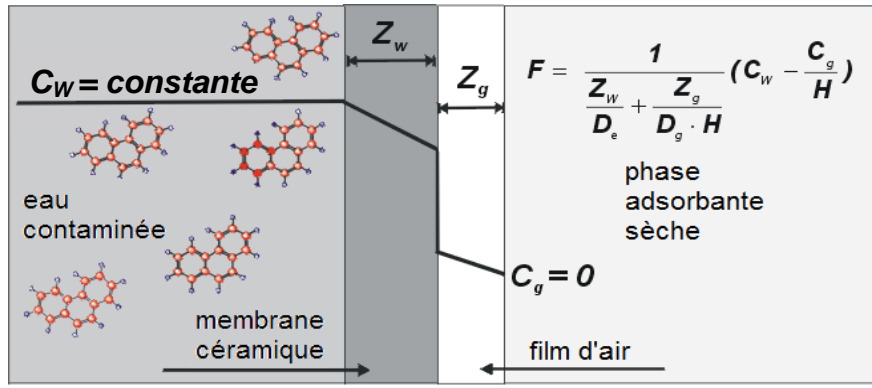


Figure 13. Profil de concentration dans un dosimètre céramique utilisant une phase adsorbante sèche (Martin et al., 2001)

Dans cette configuration, le flux peut être déterminé selon le modèle de diffusion à double couche. Il s'exprime alors selon l'équation suivante :

$$F = \frac{1}{\frac{Z_w}{D_e} + \frac{Z_g}{D_g H}} \left(C_w - \frac{C_g}{H} \right) \quad (21)$$

Où C_g est la concentration dans l'air à proximité de la phase adsorbante en ng/cm^3 , H est la constante de Henry et correspond à C_g/C_w et D_g est le coefficient de diffusion dans l'air en cm^2/s . Z_w et Z_g sont respectivement les épaisseurs de la membrane en céramique saturée d'eau et de la couche d'air exprimées en cm. Dans cette équation C_w est exprimé en ng/mL .

3.5.c. Application du dosimètre céramique

L'un des principaux attraits de ce dispositif est sa capacité à intégrer les contaminations sur de très longues périodes. Dans une étude menée par Bopp et al. sur l'échantillonnage des HAP dans des eaux souterraines, des dosimètres céramiques ont été exposés pendant plus d'un an (Bopp et al., 2005). En effet, en plus de présenter un faible taux d'échantillonnage, le dosimètre céramique est doté d'une membrane en céramique très épaisse et particulièrement stable en présence de composés organiques qui lui permet de piéger les molécules organiques de façon irréversible et d'éviter le développement de microorganismes capables d'entraîner la biodégradation des contaminants accumulés. Un autre avantage de ce dispositif est la non influence des conditions hydrodynamiques du milieu sur l'échantillonnage des contaminants. En effet, la grande épaisseur de la paroi qui constitue le dosimètre céramique fait que même sous faible agitation, lorsque la couche limite d'eau entourant l'échantillonneur est très importante, la sorption des contaminants reste contrôlée uniquement par le phénomène de

diffusion à travers la membrane. Ainsi à l'inverse des autres échantillonneurs présentés jusque là, le dosimètre céramique ne nécessite pas de calibration préalable ou l'utilisation de PRC lui permettant de prendre en compte la variation du débit et de calculer les concentrations de contaminants dans le milieu étudié (Bopp et al., 2005). La température est le seul paramètre environnemental capable d'influencer l'accumulation des composés par le dosimètre céramique. Le dosimètre céramique est donc parfaitement adapté à l'échantillonnage des masses d'eau faiblement contaminées et dont le renouvellement d'eau est faible tel que les eaux souterraines et cela sur une très longue période. Bien qu'il soit encore peu répandu, le dosimètre céramique pourrait donc trouver une application dans la surveillance des sites contaminés où des méthodes de remédiation active ont été adoptées.

Plus récemment le dosimètre céramique a également été appliqué à l'échantillonnage des eaux de surface. Cristale et al. ont utilisé des dosimètres céramique à base de phase HLB pour échantillonner les retardateurs de flamme bromés et organophosphorés dans la rivière Aire en Angleterre (Cristale et al., 2013). Les résultats ont montré que contrairement aux études réalisées dans les eaux souterraines, la durée d'exposition des dosimètres céramique en rivière est limitée à 3 semaines. Au-delà, le biofouling entraîne une diminution de l'échantillonnage qui se traduit par un profil d'accumulation curvilinéaire. Les auteurs ont également comparé la concentration obtenue par échantillonnage intégratif avec la concentration moyenne calculée à partir d'un échantillonnage ponctuel réalisé en parallèle. Les résultats ont montré une bonne concordance entre les deux concentrations ; preuve de l'efficacité du dosimètre céramique et de la robustesse de ce dispositif qui n'est pas affecté par le flux.

Comme la plupart des échantillonneurs intégratifs, le dosimètre céramique a été couplé avec des biotests. Cette nouvelle configuration du dispositif utilisant du Biosilon comme phase adsorbante et un couplage avec un biotest sur des cellules de vertébrés (EROD) est appelée toximètre céramique. Bopp et al. ont utilisé ce toximètre céramique afin d'étudier les concentrations en HAP dans une eau sous-terrainne du sud de l'Allemagne. Chimiquement, les résultats obtenus ont montré une très bonne corrélation entre les concentrations de HAP déterminées par échantillonnage ponctuel et celles déterminées par échantillonneur intégratif. Biologiquement, le dispositif a permis de mettre en évidence la présence d'autres composés que les HAP présents habituellement dans les analyses chimiques standard mais néanmoins suffisamment toxiques pour induire une réponse positive au test EROD.

3.5.d. Les limites du dosimètre céramique

Si le faible taux d'échantillonnage du dosimètre céramique est l'un de ses principaux avantages, il constitue également la seule limite du dispositif. En effet, afin d'accumuler une quantité de contaminants suffisamment élevée pour atteindre la limite de détection analytique, les dosimètres céramiques sont limités à l'échantillonnage des eaux fortement contaminées ou à une exposition prolongée. Les durées d'exposition nécessaires pour assurer une sensibilité satisfaisante dépendent des molécules étudiées et des concentrations en milieu aqueux. Le Tableau 3 présente quelques exemples de temps requis.

	HAP		BTEX	
	naphtalène	phénantrène	benzène	toluène
masse minimum (µg)	0,09	0,12	1,2	1,35
concentration en milieu aqueux	durée d'exposition nécessaire			
0,1 µg/L	330 j	1,4 a	9 a	11 a
1 µg/L	33 j	53 j	341 j	1,1 a
10 µg/L	3 j	5 j	34 j	41 j
100 µg/L	0,3 j	0,5 j	3,4 j	4,1 j

Tableau 3. Temps minimum d'échantillonnage requis pour atteindre les limites de détection spécifiques de certains composés avec le dosimètre céramique (Rollin and Michel, 2011)

3.6. MESCO

L'échantillonneur de type MESCO (Membrane-Enclosed Sorptive Coating) ou Membrane enfermant un revêtement adsorbant est une adaptation de la technique d'extraction sur barreau plus connue sous le nom de SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction). Cette technique, initialement développée par Baltussen en 1999 est une technique d'extraction des échantillons d'eau en mode « batch » (Baltussen et al., 1999).

3.6.a. Le dispositif MESCO

Il existe deux configurations du dispositif MESCO. La première version, appelée MESCO I, est constituée d'un barreau agitateur recouvert de PDMS (commercialisé par Gerstel® Twister® et utilisé pour l'extraction par SBSE) placé à l'intérieur d'un tube de dialyse formé par une membrane en cellulose régénérée. La phase réceptrice que constitue le barreau agitateur est entourée d'une couche interstitielle d'air ou d'eau selon que le tube de dialyse est rempli ou non avec de l'eau distillée. Dans la deuxième version du dispositif (MESCO II), le

barreau agitateur est remplacé par un barreau en silicone qui possède une capacité d'adsorption plus importante et présente l'avantage d'être moins coûteux et moins fragile. La membrane en cellulose régénérée, quant à elle, est remplacée par une membrane en LDPE, plus stable au solvant ainsi qu'à la biodégradation. La Figure 14 représente un schéma du dispositif d'échantillonnage MESCO de manière générale.

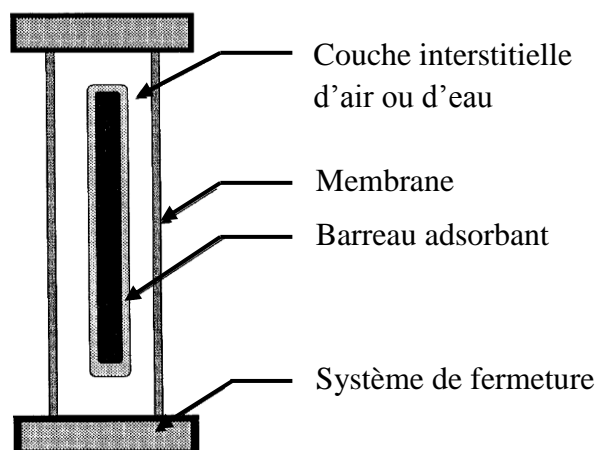


Figure 14. Schéma du dispositif MESCO (Vrana et al., 2001)

3.6.b. Principe du MESCO

Doté d'une phase adsorbante hydrophobe, le MESCO est principalement dédié à l'échantillonnage des composés apolaires tels que les PCB ou les HAP. Néanmoins le MESCO I étant doté d'une membrane en cellulose hydrophile, il est également capable d'accumuler les composés polaires tels que les pesticides. Ces molécules diffusent à travers la membrane ainsi que les différents compartiments qui constituent le capteur et sont accumulées dans la phase réceptrice. A concentration constante dans la phase aqueuse, cette accumulation peut être décrite selon l'équation suivante :

$$C_{MESCO} = C_{MESCO}(0) + (C_W K_{MESCO-W} - C_{MESCO}(0)) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{k_0 A \alpha}{K_{MESCO-W} V_{MESCO}} t\right) \right] \quad (22)$$

Dans cette équation, C_{MESCO} et $C_{MESCO}(0)$ représentent respectivement les concentrations de composés dans la phase adsorbante du dispositif MESCO au temps t et au temps initial en ng/cm^3 et C_W la concentration de contaminants dans l'eau en ng/mL . $K_{MESCO-W}$ correspond au coefficient de distribution barreau adsorbant/eau et k_0 au coefficient de transfert de mass total en cm^2/s . A représente la surface de la membrane en cm^2 , α est la surface de pore de la

membrane exprimée en pourcentage de la surface totale de la membrane, V_{MESCO} représente le volume du barreau adsorbant en cm^3 et t correspond au temps d'exposition en secondes.

3.6.c. Application du MESCO

L'un des principaux avantages du dispositif MESCO réside dans la technique employée pour extraire les contaminants de la phase réceptrice du barreau. Contrairement aux autres échantillonneurs, le MESCO ne nécessite pas l'usage de solvant organique. Les composés accumulés par le barreau sont extraits par thermodésorption et sont ensuite analysés directement grâce au couplage avec un système de chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse (GC/MS). Cette technique permet d'utiliser la totalité des contaminants disponibles pour l'analyse et donc de descendre en sensibilité. Ainsi le dispositif MESCO permet d'atteindre des limites de quantification du même ordre de grandeur que celles obtenues avec des dispositifs présentant un taux d'échantillonnage plus important tel que le SPMD. Vrana et al. ont montré que le MESCO permet de détecter des concentrations de l'ordre du ng/L voir même du pg/L (la LQ du benzo[ghi]perylène est de 140 pg/L et celle du PCB 128 est de 4 pg/L) (Vrana et al., 2001). D'autre part, dans une approche quantitative, les PRC ont été appliqués au dispositif MESCO dans le cadre d'une étude sur les HAP. Vrana et al. ont utilisé des barreaux de phase adsorbante préalablement saturés en HAP deutérés qu'ils ont exposés dans un système de flux continu artificiel contaminé en HAP et en PCB (Vrana et al., 2006b). Les résultats obtenus ont montré une isotropie des échanges cinétiques entre l'échantillonneur et le milieu aqueux. Il est donc possible d'utiliser les PRC pour déterminer les taux d'échantillonnage in-situ du MESCO vis-à-vis des HAP. Cette approche permet de s'affranchir des problèmes liés aux variations des conditions hydrodynamiques du milieu ainsi que de la nécessité de réaliser des calibrations avant toute analyse.

Le MESCO semble donc présenter les principales caractéristiques nécessaires à l'échantillonnage in-situ des différentes eaux de surface. Utilisés dans une rivière située sur un site industriel pollué de Anhalt-Bitterfeld (Allemagne), les dispositifs MESCO I ont été exposés pendant 20 jours en parallèle d'un échantillonnage ponctuel (Vrana et al., 2006b). Les résultats obtenus ont montré une très bonne corrélation entre la TWA et la concentration moyenne déterminée par échantillonnage ponctuel pour les composés de référence que sont l'anthracène, le phénanthrène, le fluoranthène et le pyrène. Ils ont également mis en évidence la présence de PCB que l'échantillonnage ponctuel n'avait pas permis de détecter. De la

même manière, les MESCO II ont montré une bonne capacité d'accumulation de l' α -hexachlorocyclohexane et de l'hexachlorobenzène. Préalablement calibrés en laboratoire, ces dispositifs ont été utilisés sur le même site durant 28 jours afin de déterminer les concentrations de la rivière pour ces deux composés cibles (Paschke et al., 2006). Les concentrations ainsi déterminées ont montré une très bonne concordance avec les concentrations mesurées lors de l'échantillonnage ponctuel.

3.6.d. Les Limites du MESCO

L'un des inconvénients majeurs de ce dispositif est le faible volume de phase réceptrice qui forme le dispositif ; 24 μ L pour le barreau Gerstel® Twister® qui constitue le MESCO I et 100 μ L pour le barreau en silicone du MESCO II. Ce capteur ne permet donc de traiter que de faibles volumes d'eau ; un MESCO I déployé pendant 20 jours permet d'épurer seulement 60 à 300 mL d'eau contre 20 à 160 L pour un SPMD exposé pendant la même période (Vrana et al., 2001). Toutefois ce faible taux d'échantillonnage permet également d'extraire les contaminants du milieu sans pour autant réduire leur concentration. Ce qui en fait une technique appropriée à l'échantillonnage des masses d'eau faiblement contaminées et présentant un faible renouvellement d'eau telles que les eaux souterraines.

Une autre conséquence de ce faible volume de phase réceptrice est la courte durée d'exposition pendant laquelle le dispositif reste intégratif. Ajouté à cela, le fait que la membrane en cellulose se dégrade très rapidement en milieu naturel. On considère ainsi qu'un dispositif MESCO I est intégratif sur une durée d'exposition moyenne d'une semaine et un dispositif MESCO II sur une durée d'un mois.

Enfin l'un des derniers facteurs limitant de la technique est l'impossibilité de réanalyser un échantillon. En effet si la thermo-désorption permet de descendre en sensibilité, l'analyse en elle-même consomme la totalité des composés accumulés.

4. Bilan comparatif des différents échantillonneurs

	DGT	SPMD	POCIS	Chemcatcher	Dosimètre céramique	MESCO
composés ciblés	variable en fonction de la nature de la résine : - métaux - radionucléides - cations majeurs - phosphates - sulfures	molécules dont le log $K_{OW} \geq 3$ tels que : - HAP - PCBs - organochlorés - benzènes et - phénols chlorés	molécules dont le log $K_{OW} \leq 3$ tels que : - pesticides - médicaments - hormones - produits de soin corporel	variable en fonction de la nature de la phase réceptrice ainsi que de la membrane	variable en fonction de la nature de la phase réceptrice : - HAP - BTEX - organophosphorés - organobromés	variable en fonction de la nature de la phase réceptrice : - HAP - PCB - COV - pesticides organochlorés (sur le MESCO I uniquement)
régime d'utilisation	accumulation linéaire	accumulation linéaire	accumulation linéaire	accumulation linéaire	accumulation linéaire	accumulation linéaire
durée d'exposition	1 semaine	1 semaine - 1 mois	jusqu'à 2 mois	1 semaine – 1 mois	de 3 semaines pour les rivières jusqu'à 1 an pour les eaux souterraines	1 semaine (MESCO I) – 1 mois (MESCO II)
taux d'échantillonnage	-	dizaine L/jour	faible et variable en fonction des composés 5-100 mL/jour	faible et variable en fonction des composés	très faible et variable en fonction des composés	très faible et variable en fonction des composés 3-15 mL/jour
sensibilité	variable en fonction des éléments LD : pg/L (en 1h d'exposition)	variable en fonction des composés LD : pg/L	variable en fonction des composés LD : ng/L	variable en fonction des composés LD : 0,03-33,3 ng/L	faible et variable en fonction des composés LD : 0,1-0,3 µg/L (en 12 mois d'exposition)	variable en fonction des composés LD : pg/L (en 20 jours d'exposition)

avantages	l'utilisation combinée de deux types de DGT (« normal » et « restreint ») permet d'obtenir des informations sur la spéciation des éléments métalliques	outil le plus abouti des échantillonneurs dédiés à l'analyse organique s'accompagnant d'un protocole standard d'utilisation bien établi et d'une bibliographie étoffée (données de calibration pour de nombreux analytes)	outil facile à mettre en place et à relever	dispositif sélectif en fonction de la combinaison phase réceptrice/membrane utilisée	capacité à intégrer sur une très longue période rendant l'outil adapté aux campagnes de surveillance sur le long terme	l'extraction par thermo-désorption permet d'utiliser la totalité des composés accumulés dans la phase réceptrice et donc de descendre en sensibilité – économique en termes de solvant, elle permet également de gagner du temps en traitement de l'échantillon
	utilisation comme outil de mesure de la fraction biodisponible	utilisation comme outil de mesure de la fraction biodisponible	utilisation comme outil de mesure de la fraction biodisponible	outil robuste	non influence des paramètres hydrodynamiques sur les capacités d'accumulation du dispositif rendant la calibration en laboratoire ou l'usage de PRC non nécessaires	outil miniaturisé présentant un faible taux d'échantillonnage, ce qui le rend particulièrement adapté à l'échantillonnage des eaux souterraines
	variante du dispositif permettant l'analyse de l'interface eau/sédiment	outil adapté à l'échantillonnage de l'air, de l'eau et des sols	possibilité de couplage avec bio-test	possibilité de couplage avec bio-test	possibilité de couplage avec bio-test pour former le « toximètre »	possibilité de procéder à une calibration in-situ à l'aide de PRC afin d'être quantitatif
		possibilité de procéder à une calibration in-situ à l'aide de PRC afin d'être quantitatif		dispositif moins propice au développement du biofouling par sa faible surface de contact	l'épaisseur et la stabilité de la membrane en céramique permet d'éviter toute désorption ainsi que toute biodégradation	temps d'exposition court (de quelques heures à quelques semaines)

inconvénients	préparation de l'échantillonneur compliquée	dispositif sensible à la formation du biofilm, nécessitant un nettoyage de la membrane au cours de l'exposition et avant l'analyse	outil encore peu développé nécessitant d'approfondir l'approche PRC	outil encore peu développé nécessitant d'approfondir l'approche PRC pour la version hydrophile du dispositif	en raison de son faible taux d'échantillonnage, ce dispositif nécessite une exposition prolongée afin de d'accumuler suffisamment de composés pour atteindre la limite de détection analytique	la technique de termo-désorption utilisant la totalité des composés accumulés dans la phase accumulatrice, un échantillon ne peut être injecté qu'une seule fois – pas de réinjection en cas de problème analytique
	pas adapté aux longues durées d'exposition	extraction longue (24-72h) et coûteuse en solvant (100-900 mL d'hexane)	dispositif sensible à la formation du biofilm	la membrane s'accompagne d'un « lag effect » de plusieurs heures qui confère au dispositif un temps de réponse plutôt long et le rend inadapté à la détection de contamination épisodique		la membrane en cellulose (MESCO I) est facilement dégradable, ce qui rend le dispositif inadapté aux expositions longues
		précautions nécessaires lors du transport afin de ne pas contaminer le dispositif avec les composés présents dans l'air	coût de la phase accumulatrice			interférences et « bleeding » du barreau PDMS lors de la thermo-désorption

Tableau 4. Tableau comparatif des différents échantillonneurs

Ces travaux de thèse ont pour objectif de développer un dispositif d'échantillonnage intégratif qui répondrait à bon nombre de limites présentées par les divers échantillonneurs intégratifs existants actuellement sur le marché. Comme le montre le tableau précédent (Tableau 4), tous les dispositifs existants sont spécifiques à l'échantillonnage d'un type de composé. Le principal avantage de l'échantillonneur que nous proposons de développer réside dans sa capacité à échantillonner autant les composés organiques qu'inorganiques. Dans ce but, il est envisagé d'utiliser une phase minérale naturelle dotée d'une importante capacité de rétention comme phase adsorbante. En plus d'être naturelle et donc peu coûteuse, contrairement aux phases organiques utilisées actuellement dans les échantillonneurs intégratifs existants, cette phase ne nécessite aucune préparation et est facile à extraire. D'autre part, elle devrait permettre d'obtenir un dispositif qui ne risque pas de se contaminer à cause de l'air, donc facilement transportable et facile à mettre en œuvre.

Chapitre 2 :

Vers de nouvelles phases adsorbantes

1. Présentation des nouvelles phases adsorbantes

1.1. Les zéolithes

1.1.a. Historique

Découvertes par le minéralogiste suédois Cronstedt en 1756, les zéolithes tiennent leur nom du grec « zeo » et « lithos », ce qui signifie « pierre qui bout ». Elles sont en effet capables de perdre leurs molécules d'eau dans une atmosphère sèche ou lorsqu'on les chauffe (Breck, 1974). Minéraux microporeux appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés, les zéolithes sont naturellement présentes dans l'environnement et sont issues de la réaction des roches volcaniques riches en verre avec les eaux souterraines alcalines ou l'eau de mer. Il existe actuellement 48 zéolithes naturelles répertoriées.

Depuis les années 1950, plus de 150 zéolithes ont été synthétisées et aujourd'hui encore le champ de la synthèse reste largement ouvert puisque les considérations théoriques suggèrent la possibilité d'un nombre bien plus élevé de structures zéolithiques. L'un des avantages essentiels des zéolithes synthétiques par rapport aux zéolithes naturelles réside dans la possibilité d'ajuster précisément leurs propriétés en fonction de leur utilisation. Il est ainsi possible de jouer sur la pureté du matériau, sur la taille des pores ou encore sur le rapport Si/Al suivant son utilisation dans le domaine de la catalyse, du séchage ou de l'échange d'ions (Guisnet and Ribeiro, 2006).

1.1.b. Structure des zéolithes

Les zéolithes appartiennent à la classe des minéraux plus connus sous le nom de « tectosilicates » et sont constituées d'une suite tridimensionnelle de structures quadriconnexées de AlO_4 et de SiO_4 tétraédriques, liées entre elles par leur atome d'oxygène comme représenté dans la Figure 15.

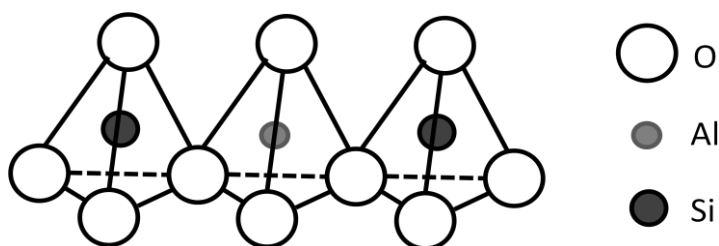


Figure 15. Structure tétraédrique d'une zéolithe

Cet enchaînement de tétraèdres forme un large réseau constitué de blocs identiques. Il en résulte une structure très aérée constituée d'un réseau très régulier de canaux et de cages avec des ouvertures inférieures à 10 Å (Figure 16) (Hashimoto, 2003). La plupart des zéolithes sont classées en trois catégories définies par le nombre d'atomes de silicium ou d'aluminium qui constituent la circonférence des pores les plus larges :

- Zéolithes à petits canaux dotées d'ouvertures de 8 atomes ($\varnothing = 3-4,5$ Å)
- Zéolithes de taille de canaux intermédiaire dotées d'ouvertures de 10 atomes ($\varnothing = 4,5-6$ Å)
- Zéolithes à larges canaux dotées d'ouvertures de 12 atomes ($\varnothing = 6-8$ Å)

La taille des pores est une caractéristique très importante vis-à-vis de l'adsorption de certains composés volumineux. En effet, seules les molécules présentant une taille inférieure à la largeur du canal, une forme et une affinité chimique pour les pores sont retenues par les zéolithes (Guisnet and Ribeiro, 2006).

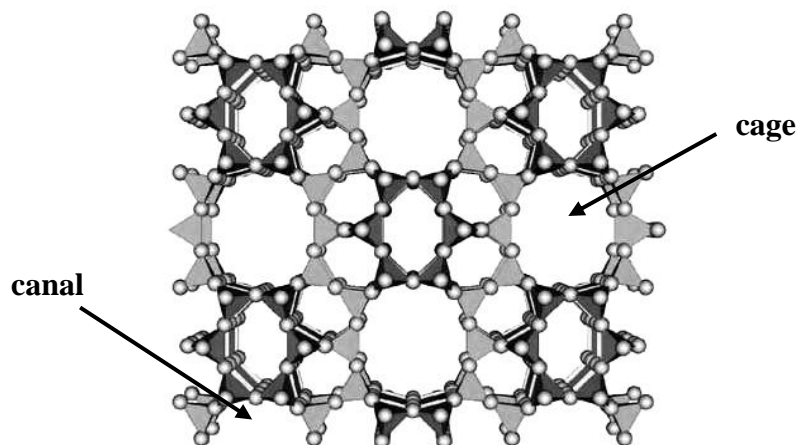
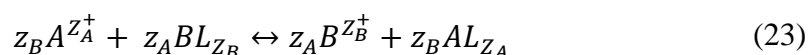


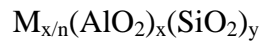
Figure 16. Structure en canaux et en cages

Une autre particularité des zéolithes réside dans leur structure constituée de tétraèdres d' AlO_4^- qui leur confèrent une charge négative. Cette charge négative est contrebalancée par la présence de cations Ca^{2+} , Na^+ et K^+ fixés en surface de la structure (Davis, 1991). Les phénomènes d'adsorption cationique résultent en réalité de l'échange entre ces cations fixés en surface et les cations présents en solutions. Ainsi plus une zéolithe est riche en aluminium, plus sa capacité d'échange est grande. Cette réaction s'effectue selon un processus isomorphe représenté par l'équation 20 :



Où Z_A^+ et Z_B^+ sont les charges des cations respectifs et L est défini comme étant la portion de la structure zéolithique portant la charge négative. Cet équilibre réactionnel dépend de nombreux critères incluant, la structure du sorbant, la taille et la forme des ions, la densité de charge de la structure anionique, ainsi que la charge et la concentration des ions présents en solution (Wang and Peng, 2010).

La formule structurale des zéolithes s'écrit :



Où n est la valence du cation M, $x+y$ le nombre total de tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- par maille élémentaire et y/x le rapport atomique Si/Al.

1.1.c. Les zéolithes utilisées dans le cadre de ce projet

Les différentes caractéristiques liées aux paramètres structuraux des différentes zéolithes utilisées dans le cadre de cette étude sont répertoriées dans le Tableau 5 (Baerlocher et al., 2001).

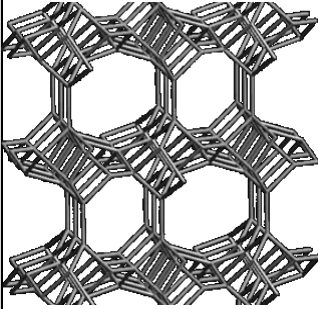
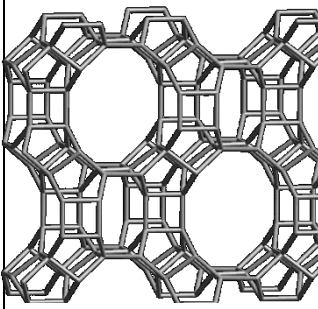
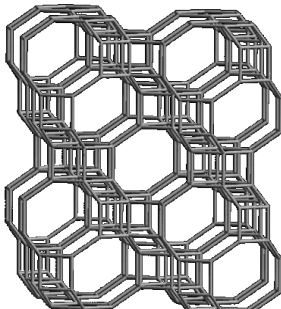
	clinoptilolite	mordénite	chabazite
formule	$(K_2Na_2Ca)_3$ $[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}]$. 22 H_2O	$Na_6Al_6Si_{42}O_{96} \cdot 23 H_2O$	$(K_2CaMgNa_2)_6$ $[Al_{12}Si_{24}O_{72}]$. 40 H_2O
Si/Al	5	7	2
CEC (cmol/kg)	290	220	420
surface spécifique (m ² /g)	≈100	≈400	≈200
structure 3D			
dimension des pores (Å)	3,1 × 7,5 3,6 × 4,6 2,8 × 4,7	6,5 × 7,0 2,6 × 5,7	3,8 × 3,8

Tableau 5. Caractéristiques structurales de la clinoptilolite, la mordénite et la chabazite

1.1.d. Application des zéolithes

Les zéolithes étant dotées d'une structure en canaux qui leur confère une capacité pour l'adsorption sélective et la séparation des molécules, elles sont utilisées comme « tamis moléculaires ». Il est possible d'agir sur la sélectivité des zéolithes en jouant sur le caractère hydrophobe/hydrophile de la structure. En effet, l'augmentation du rapport Si/Al permet d'augmenter l'hydrophobie de la structure et donc de favoriser l'adsorption des molécules organiques alors qu'une structure présentant un rapport Si/Al faible donc plutôt hydrophile favorisera l'adsorption des molécules d'eau (van Bekkum et al., 2001). Les zéolithes trouvent ainsi leur application dans la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air ou dans l'élimination de H_2O , CO_2 et SO_2 comme impureté dans du méthane provenant des gisements de gaz naturels de basse qualité.

D'autre part, leur grande capacité d'échange cationique permet aux zéolithes d'être utilisées pour la rétention du césium (Cs^+) et du strontium (Sr^{2+}) dans le cadre de traitement d'effluents radioactifs (Osmanlioglu, 2006; El-Kamash, 2008), ainsi que pour l'élimination des ions NH_4^+ dans les eaux usées (Nguyen and Tanner, 1998; Widiastuti et al., 2011). Plus couramment les zéolithes sont utilisées comme adoucisseur d'eau car elles permettent de substituer le Mg^{2+} et le Ca^{2+} présents dans l'eau par des ions Na^+ initialement présents dans la structure des zéolithes.

Enfin, les zéolithes peuvent être modifiées par échange des cations alcalins avec des cations ammonium (NH_4^+) puis calcination, pour former une structure protonée possédant des propriétés acides (au sens de Brönsted comme de Lewis) (Kuhn, 2011). Ces propriétés combinées à l'effet discriminant lié à la taille des pores font des zéolithes un catalyseur acide très utilisé dans le domaine de la pétrochimie, notamment pour la transformation des hydrocarbures. Plus récemment, dans un souci d'intégrer le concept de chimie verte, les zéolithes ont été modifiées de façon à simuler la structure des enzymes. Pour ce faire, il suffit de substituer une partie du silicium par des éléments métalliques tels que le vanadium ou le titane. Cette combinaison permet d'obtenir un catalyseur sélectif de taille et de forme des molécules mais aussi de type de réaction. Cette technique permet de s'affranchir de l'utilisation de ligands soufrés et nitrés couramment utilisés dans le domaine de la synthèse organique et qui occasionnent la formation de produits secondaires (Kuhn, 2011).

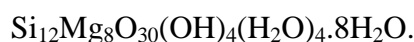
1.2. La sépiolite

1.2.a. Historique

Connue depuis bien longtemps par les Mayas qui l'utilisaient pour la fabrication de pigment synthétique bleu (associée à l'indigo), la sépiolite n'est décrite pour la première fois par Cronsted qu'en 1758 sous le nom de « keffekil tartarorum ». Elle apparaît de nouveau en 1794 sous le nom de Myrsen ou de Meerscham puis en 1801 sous l'appellation d'« écume de mer ». C'est le minéralogiste allemand Ernst Friedrich Glocker qui est le premier à introduire le terme de sépiolite en 1847 en raison de sa ressemblance avec l'os de seiche nommée « sépion » en grec (Alvarez et al., 1984). Minéral secondaire souvent associé à la serpentine, la sépiolite est souvent localisée aux environnements de faible latitude présentant un climat semi-aride. La plupart des dépôts de sépiolite sont formés dans les sédiments des lacs et des mers peu profonds ou par altération hydrothermale des roches volcaniques dans les océans, ou encore par cristallisation directe dans les sols calcaires. Le principal gisement de sépiolite est localisé dans la région de Madrid en Espagne. Plus de 90% de la sépiolite provient de ce site, avec une production annuelle d'environ 800 000 tonnes (Giustetto et al., 2011). Il existe également d'autres sites, moins productifs localisés au Nevada (USA), en Turquie ou en Chine.

1.2.b. Structure de la sépiolite

La sépiolite est un minéral naturel appartenant à la famille des silicates de magnésium hydratés ayant pour formule générale :



Comme tous les minéraux argileux, la sépiolite appartient au groupe des phyllosilicates. Cependant, contrairement à la plupart des argiles qui présentent une structure de type feuillet constitué par un empilement de feuilles 2D de SiO_4 tétraédriques et de feuilles 2D de MgO_6 ou AlO_6 octaédriques, la sépiolite présente une structure en lattes. Tous les 6 tétraèdres, la polarité de chaque feuillet s'inverse, formant ainsi un empilement de rubans à trois couches (tétraédrique – octaédrique – tétraédrique) disposés en quinconce les uns par rapport aux autres, chaque couche octaédrique contenant 8 cations Mg^{2+} . Il en résulte une structure constituée de fibres mesurant 4-5 μm de long et 10-30 nm de large espacées par des tunnels et des canaux de dimension 3,7 Å \times 10,6 Å. La sépiolite étant naturellement hydratée, les canaux

qui constituent sa structure sont remplis de molécules d'eau qui viennent compléter la coordination des cations Mg^{2+} présents aux centres des octaèdres en bordure de blocs (Figure 17). Cette structure confère à la sépiolite une très grande porosité ainsi qu'une surface spécifique de plus de 300 m²/g.

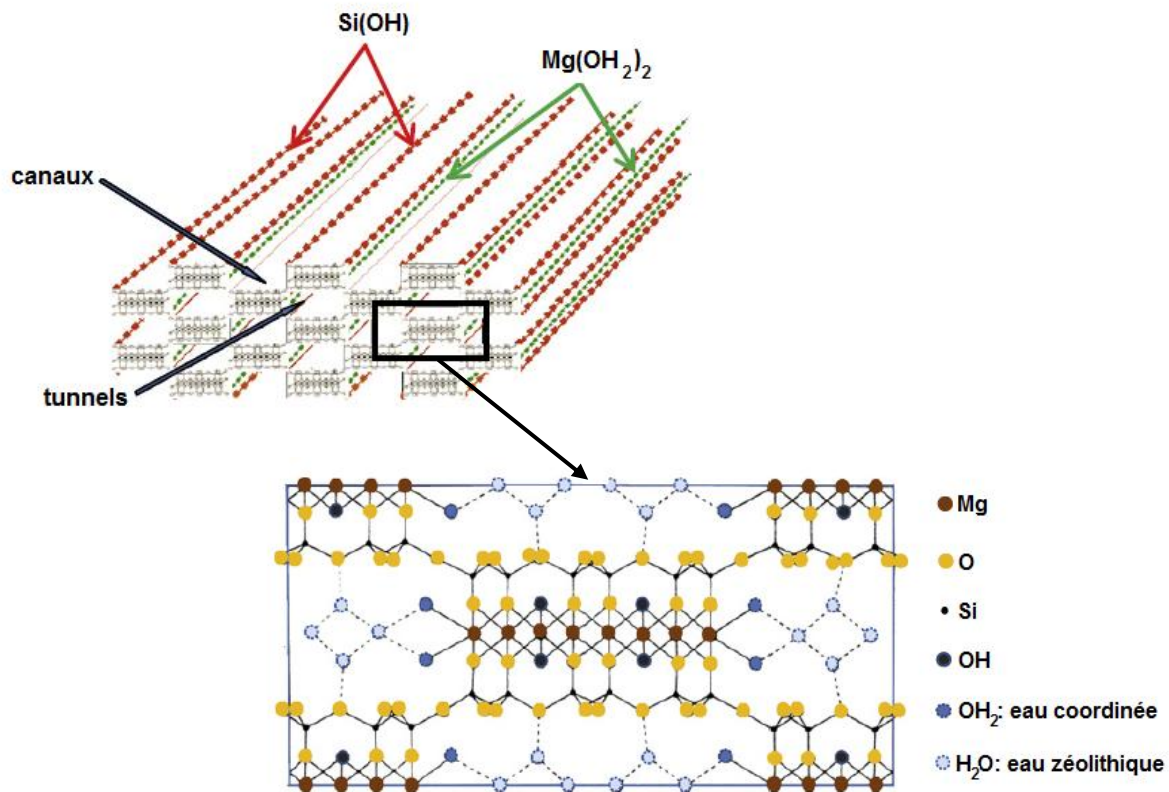


Figure 17. Structure de la sépiolite (Volle et al., 2011)

Comme le montre la Figure 17, à l'instar des atomes de silicium constituant les tétraèdres à l'intérieur de la structure qui sont tous engagés dans des liaisons avec les tétraèdres des blocs adjacents, certains des atomes de silicium situés en surface de la structure sont liés à des groupements hydroxyle. Les groupements Si-OH et Mg-OH ainsi formés à la surface externe de la sépiolite constituent des sites d'adsorption neutres favorables à l'adsorption des composés organiques. D'autre part, la structure de la sépiolite peut donner lieu à une substitution isomorphe du silicium par l'aluminium présent dans les impuretés. Il en résulte la formation de sites d'adsorption chargés négativement, parmi lesquels certains vont être occupés par des cations Na^+ , Ca^{2+} , K^+ échangeables avec les cations présents dans l'eau (Rytwo et al., 2002). Ces propriétés font de la sépiolite un minéral particulièrement adapté à l'adsorption des divers polluants organiques ou métalliques.

1.2.c. Application de la sépiolite

Le principal avantage de la sépiolite réside dans son exceptionnelle capacité d'adsorption. En effet, cette argile est capable de retenir dans ses canaux plus de 250 % de sa propre masse en eau (Giustetto et al., 2011). Les Mayas furent les premiers à utiliser cette propriété de la sépiolite en mixant un colorant organique (l'indigo) avec de la sépiolite. Les molécules d'indigo ainsi emprisonnées dans les canaux de la structure ont donné lieu à un pigment synthétique aujourd'hui appelé « bleu Maya » particulièrement connu pour son exceptionnelle stabilité chimique (en milieu acide, basique, oxydant) ainsi que pour sa résistance à la lumière. Aujourd'hui les capacités d'adsorption de ce solide sont utilisées dans divers domaines : comme agent blanchissant, comme filtre mais aussi comme absorbant industriel, par exemple.

D'autre part, la sépiolite présente des propriétés rhéologiques très intéressantes. Contrairement à la plupart des argiles, la sépiolite est particulièrement stable dans l'eau et dans tout autre système liquide. Elle forme un enchevêtrement désordonné de fibres maintenu par des forces physiques et des liaisons hydrogène et cela même dans des conditions de forte salinité. Le réseau aléatoire ainsi formé ne peut s'affaisser par simple gravité et reste en suspension. Les suspensions à base de sépiolite présentent un comportement pseudo-plastique et thixotrope particulièrement utile pour certaines applications. Ainsi l'usage de la sépiolite est devenu courant dans le domaine du bâtiment. Utilisée dans les mortiers, les plâtres et les bétons, elle permet d'obtenir une meilleure qualité de finition, une application plus facile et permet d'éviter l'affaissement. Elle permet également d'augmenter la résistance au feu des bitumes ainsi que la stabilité de l'asphalte.

Enfin, sa structure confère à la sépiolite de bonnes capacités de catalyseur. Imprégnée par des solutions contenant des cations métalliques, la sépiolite peut être utilisée comme catalyseur dans le cadre de la déshydratation, hydrogénation, déshydrogénation, désulfuration ainsi que dans divers processus de craquage d'hydrocarbures (Damyanova et al., 1996; Shimizu et al., 2004; Martin and Melo, 2006).

2. Etat de l'art sur l'application de ces nouvelles phases à l'adsorption des polluants émergents

2.1. L'adsorption des contaminants métalliques

Depuis peu, les propriétés remarquables de ces solides microporeux ont été mises à profit dans le domaine de la dépollution de l'eau. En effet, la sépiolite et les zéolithes sont capables d'adsorber les contaminants métalliques présents dans l'eau. Au cours de ces dernières années, on a pu observer l'augmentation du nombre d'études utilisant des zéolithes ou de la sépiolite comme adsorbant pour les cations métalliques présents dans l'eau. La plupart des travaux menés utilisent des solides synthétiques ou modifiés permettant de cibler un certain type de composé ou de maximiser les capacités d'adsorption du solide. Néanmoins l'utilisation des zéolithes et de la sépiolite dans leur état naturel présente un intérêt particulier de par leur faible coût. Le Tableau 6 reprend les différentes capacités d'adsorption mesurées au cours de différentes études pour la clinoptilolite, la mordénite, la chabazite et la sépiolite à l'état naturel vis-à-vis des métaux.

métal d'intérêt	sorbant	adsorption (meq/g)	référence
Ag ⁺	clinoptilolite (Turquie)	0,308	(Akgül et al., 2006)
	clinoptilolite (Corum, Turquie)	0,291	(Çoruh et al., 2010)
	clinoptilolite (Gördes, Turquie)	0,209	(Çoruh et al., 2010)
As(V)	sépiolite (Brésil)	0,363	(Guerra et al., 2010)
Cd ²⁺	clinoptilolite (Sardaigne)	0,05-0,19	(Cincotti et al., 2006)
	clinoptilolite (Grèce)	0,082	(Álvarez-Ayuso et al., 2003)
	clinoptilolite (Ukraine)	0,075	(Sprynskyy et al., 2006)
	clinoptilolite (Mexique)	0,066	(Hernandez-Montoya et al., 2013)
	chabazite (Italie)	0,236	(Panuccio et al., 2009)
	sépiolite (Turquie)	0,388	(Kocaoba, 2009)
	sépiolite (Serbie)	0,46	(Lazarevic et al., 2007)
	sépiolite (Oréra, Espagne)	0,147	(Garcia-Sanchez et al., 1999)
Co ²⁺	clinoptilolite (Turquie)	0,448	(Erdem et al., 2004)
	clinoptilolite (Serbie)	0,099	(Smiciklas et al., 2007)
Cr ³⁺	clinoptilolite (grèce)	0,237	(Álvarez-Ayuso et al., 2003)
	sépiolite (Turquie)	0,534	(Kocaoba, 2009)
Cs ⁺	clinoptilolite (Serbie)	0,369	(Smiciklas et al., 2007)
Cu ²⁺	clinoptilolite (Sardaigne)	0,34	(Cincotti et al., 2006)
	clinoptilolite (Grèce)	0,186	(Álvarez-Ayuso et al., 2003)
	clinoptilolite (Ukraine)	0,811	(Sprynskyy et al., 2006)
	clinoptilolite (Turquie)	0,282	(Erdem et al., 2004)
	clinoptilolite (Turquie)	0,106	(Motsi et al., 2009)

	clinoptilolite (Croatie)	0,82	(Peric et al., 2004)
	clinoptilolite (Australie)	0,733	(Wang et al., 2008)
	clinoptilolite (Mongolie)	0,4	(Egashira et al., 2012)
	chabazite (Mongolie)	0,36	(Egashira et al., 2012)
	sépiolite (Oréra, Espagne)	0,218	(Garcia-Sanchez et al., 1999)
Fe ³⁺	clinoptilolite (Turquie)	0,355	(Motsi et al., 2009)
Mn ²⁺	clinoptilolite (Turquie)	0,153	(Erdem et al., 2004)
	clinoptilolite (Turquie)	0,088	(Motsi et al., 2009)
	clinoptilolite (Chili)	0,26	(Taffarel and Rubio, 2009)
	clinoptilolite (Mongolie)	0,3	(Egashira et al., 2012)
	mordénite (Mongolie)	0,34	(Egashira et al., 2012)
	chabazite (Mongolie)	0,24	(Egashira et al., 2012)
	sépiolite (Turquie)	0,247	(Kocaoba, 2009)
Ni ²⁺	clinoptilolite (Grèce)	0,068	(Álvarez-Ayuso et al., 2003)
	clinoptilolite (Ukraine)	0,444	(Sprynskyy et al., 2006)
	clinoptilolite (Mexique)	6,341	(Hernandez-Montoya et al., 2013)
Pb ²⁺	clinoptilolite (Sardaigne)	0,27-1,2	(Cincotti et al., 2006)
	clinoptilolite (Mexique)	1,4	(Llanes-Monter et al., 2007)
	clinoptilolite (Ukraine)	0,267	(Sprynskyy et al., 2006)
	clinoptilolite (Croatie)	0,86	(Peric et al., 2004)
	clinoptilolite (Australie)	0,759	(Wang et al., 2008)
	clinoptilolite (Mexique)	0,413	(Hernandez-Montoya et al., 2013)
	sépiolite (Turquie)	0,5-1,79	(Bektas et al., 2004)
	sépiolite (Serbie)	0,7	(Lazarevic et al., 2007)
Sr ²⁺	clinoptilolite (Serbie)	0,224	(Smiciklas et al., 2007)
	sépiolite (Serbie)	0,4	(Lazarevic et al., 2007)
U(VI)	sépiolite (Turquie)	0,008	(Donat, 2009)
Zn ²⁺	clinoptilolite (Sardaigne)	0,1	(Cincotti et al., 2006)
	clinoptilolite (Grèce)	0,106	(Álvarez-Ayuso et al., 2003)
	clinoptilolite (Turquie)	0,268	(Erdem et al., 2004)
	clinoptilolite (Turquie)	0,165	(Motsi et al., 2009)
	clinoptilolite (Bigadic, Turquie)	0,092	(Ören and Kaya, 2006)
	clinoptilolite (Gördes, Turquie)	0,184	(Ören and Kaya, 2006)
	clinoptilolite (Gördes, Turquie)	0,648	(Çoruh, 2008)
	clinoptilolite (Croatie)	0,4	(Peric et al., 2004)
	clinoptilolite (Mexique)	0,198	(Hernandez-Montoya et al., 2013)
	clinoptilolite (Mongolie)	0,3	(Egashira et al., 2012)
	mordénite (Mongolie)	1,68	(Egashira et al., 2012)
	chabazite (Mongolie)	0,22	(Egashira et al., 2012)
	sépiolite (Oréra, Espagne)	0,175	(Garcia-Sanchez et al., 1999)

Tableau 6. Synthèse des capacités d'adsorption des différents métaux sur les zéolithes et la sépiolite

Si à terme, l'objectif est d'utiliser ces sorbants naturels pour la purification des eaux usées, des effluents industriels ou encore des drainages miniers acides, il n'existe actuellement que peu d'études traitant de l'application de ces sorbants au traitement de flux contaminés réels.

La plupart des études citées ci-dessus ont été exécutées en laboratoire en utilisant des solutions synthétiques. Motsi et al. sont les premiers à avoir utilisé une clinoptilolite afin de traiter les métaux lourds présents dans les drainages miniers acides issus de la mine de Wheal Jane en Angleterre (Motsi et al., 2009). Les résultats obtenus ont montré que les zéolites naturelles présentent le potentiel nécessaire à l'extraction des ions métalliques lourds présents dans les drainages miniers acides du moins pour les cations métalliques : Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} , comme le montrent les résultats présentés sur la Figure 18. Les concentrations en Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Fe^{3+} ainsi obtenues se situent en-dessous de la norme établie pour les eaux potables (annexe 1).

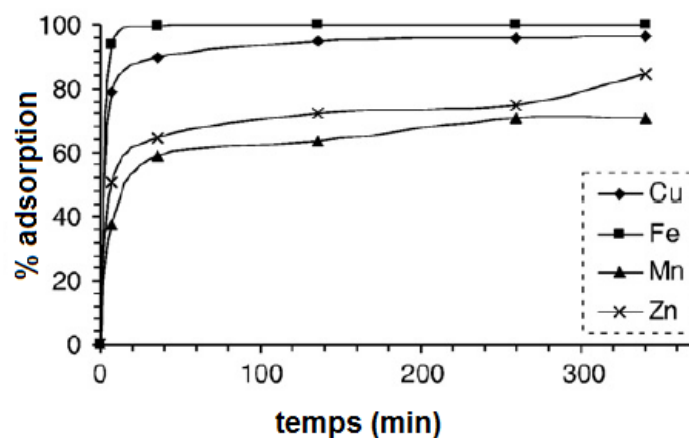


Figure 18. Traitement de 100 ml de drainage minier acide par 30 g de clinoptilolite (Motsi et al., 2009)

Le principal inconvénient associé à l'utilisation de cette technique réside dans le fait que le phénomène d'adsorption et donc l'efficacité de cette technique de traitement est particulièrement sensible aux différents facteurs environnementaux (compétition avec les autres ions du milieu, pH, température, etc...). En effet le taux d'adsorption des sorbants naturels est directement proportionnel au pH de la solution. L'effet du pH sur l'adsorption est le même pour tous les cations métalliques : plus une solution est acide et plus l'efficacité de l'adsorbant est faible. Ce phénomène s'explique par une compétition entre les ions métalliques présents en solution et les ions H^+ du milieu pour se fixer sur les sites d'adsorption du solide (Sprynskyy et al., 2006). Bektas et al. se sont également intéressés à l'influence de la température sur l'adsorption du Pb^{2+} par une sépiolite naturelle (Bektas et al., 2004). Dans cette étude, les auteurs ont suivi les cinétiques d'adsorption de ce métal à 20, 40 et 50 °C. Les courbes obtenues montrent qu'une augmentation de la température favorise une augmentation de l'adsorption du Pb^{2+} par la sépiolite. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que lorsqu'on augmente la température, on fournit au système une forte énergie qu'il utilise pour

déshydrater les cations métalliques. Ces derniers, plus petits, vont pénétrer plus facilement à l'intérieur des pores et des canaux qui constituent la structure des zéolithes et de la sépiolite. D'autre part, une augmentation de la température s'accompagne également d'une diminution de la viscosité du mélange, ce qui a tendance à favoriser la pénétration des cations métalliques à l'intérieur des particules d'adsorbant (Wang et al., 2009).

2.2. L'adsorption des contaminants organiques

Bien qu'elles soient principalement connues pour leur efficacité de rétention des cations métalliques, les zéolithes et la sépiolite sont également capables de fixer certaines molécules organiques, plus ou moins efficacement en fonction de leur taille, leur forme et de leurs groupes fonctionnels. Le Tableau 7 présente les études menées sur l'adsorption de différents types de molécules organiques sur des zéolithes et des sépiolites naturelles.

molécules	adsorbant	adsorption (mmol/g)	référence
vert de malachite	clinoptilolite (Australie)	0,054	(Wang and Ariyanto, 2007)
noir amido 10B	clinoptilolite (Chine)	$1,817.10^{-5}$	(Qiu et al., 2009)
safranine T	clinoptilolite (Chine)	$1,571.10^{-4}$	(Qiu et al., 2009)
rhodamine B	clinoptilolite (Australie)	0,021-0,028	(Wang and Zhu, 2006)
bleu de méthylène	clinoptilolite (Australie)	0,068-0,079	(Wang and Zhu, 2006)
bleu de méthylène	clinoptilolite (Chine)	0,053-0,078	(Han et al., 2009)
bleu de méthylène	sépiolite (Turquie)	0,211	(Künceç and Sener, 2010)
bleu de méthylène	sépiolite purifiée aux ultrasons (Turquie)	0,342	(Künceç and Sener, 2010)
bleu de méthylène	sépiolite (Espagne)	0,139-0,233	(Rytwo et al., 2002)
bleu basique 41	sépiolite (Turquie)	0,018	(Dogan et al., 2006)
réactif bleu 15	sépiolite (Turquie)	0,025	(Tabak et al., 2009)
crystal violet	sépiolite (Turquie)	0,18	(Eren and Afsin, 2007)
acide rouge 46	sépiolite (Espagne)	0,233-0,263	(Santos and Boaventura, 2008)
nicotine	clinoptilolite (Serbie)	0,04	(Rakic et al., 2010)
lindane	clinoptilolite (Ukraine)	$1,925.10^{-5}$	(Sprynskyy et al., 2008)
aldrine	clinoptilolite (Ukraine)	$1,372.10^{-5}$	(Sprynskyy et al., 2008)
enrofloxacin	clinoptilolite (Turquie)	0,054-0,063	(Ötçer and Akmeçmet-Balçioçlu, 2005)
acide salicylique	clinoptilolite (Serbie)	$6,5.10^{-3}$	(Rakic et al., 2013)
acide acétylsalicylique	clinoptilolite (Serbie)	0,011	(Rakic et al., 2013)
aténolol	clinoptilolite (Serbie)	0,040	(Rakic et al., 2013)
paraquat	sépiolite (Turquie)	0,048	(Seki and Yurdakoç, 2005)
phénol	sépiolite (Turquie)	-	(Yildiz and Gür, 2007)

3-chlorophénol	sépiolite (Turquie)	-	(Yildiz and Gür, 2007)
2,4-dichlorophénol	sépiolite (Turquie)	-	(Yildiz and Gür, 2007)
2,4,6-dichlorophénol	sépiolite (Turquie)	-	(Yildiz and Gür, 2007)
o-chlorophénol	zéolithe naturelle (Jordanie)	-	(Baker and Ghanem, 2009)

Tableau 7 : Synthèse des capacités d'adsorption de différentes molécules organiques (colorants, pesticides et médicaments, phénols) sur les zéolithes et la sépiolite

L'apparition plus récente des préoccupations liées aux polluants organiques explique le nombre relativement faible d'études réalisées à ce jour sur l'adsorption de ces composés par rapport au nombre d'études menées sur l'adsorption des éléments métalliques. En effet, ce n'est que récemment que la nécessité de développer de nouvelles méthodes afin de purifier les milieux aquatiques des différentes molécules organiques d'origine anthropique a poussé les chercheurs à s'intéresser à l'application de phases minérales pour l'adsorption des molécules organiques. Parmi les études réalisées, la majorité sont axées sur l'adsorption des colorants qui sont des contaminants plutôt communs dans les milieux aquatiques (en gris dans le Tableau 7) alors qu'on ne dénombre que peu d'études traitant de l'adsorption des molécules organiques sélectionnées dans le cadre du projet EMESTOX (annexe 1). Cette tendance s'explique par la constante évolution du type de molécules synthétisées et donc rejetées dans le milieu naturel. Les contaminants sélectionnés dans le cadre du projet EMESTOX ayant émergé ces dernières années, il est logique que la bibliographie traitant de l'adsorption de ces composés soit encore peu développée. De plus la plupart de ces études utilisent des zéolithes ou de la sépiolite modifiées ou synthétiques. Aucune publication n'a été recensée sur l'adsorption de composés tels que les HAP ou les BTEX sur les zéolithes et la sépiolite naturelle.

Néanmoins une étude menée récemment par Sprynskyy et al. au cours de laquelle les auteurs ont suivi la cinétique d'adsorption de deux pesticides organochlorés (le Lindane et l'Aldrine) sur une zéolithe naturelle (la clinoptilolite) pendant 48h a permis de mettre en évidence une très forte affinité de la clinoptilolite vis-à-vis de l'Aldrine (Sprynskyy et al., 2008). Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 19. On observe que l'adsorption de l'Aldrine atteint son équilibre au bout de 20h avec un pourcentage d'adsorption de 95% tandis que celle du Lindane n'a toujours pas atteint son équilibre au bout de 48h.

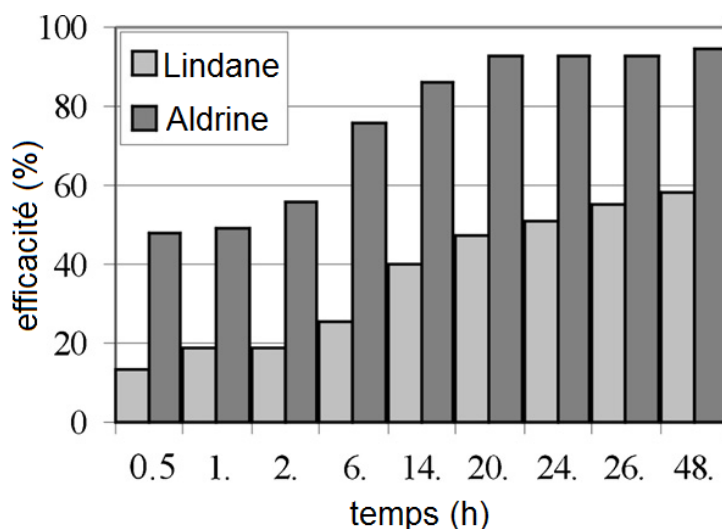


Figure 19. Cinétique d'adsorption de l'Aldrine et du lindane sur une clinoptilolite naturelle

3. Les Modèles d'adsorption

Malgré l'intérêt des chercheurs pour les capacités d'adsorption des sorbants naturels tels que les zéolithes et la sépiolite, pour le moment aucune étude n'a été effectuée sur l'utilisation de tels solides en tant que phase adsorbante d'échantillonneurs intégratifs dans les milieux aquatiques. Dans le cadre d'un développement de ce type d'applications, il est nécessaire dans un premier temps de quantifier la capacité d'adsorption de chacune de ces phases adsorbantes vis-à-vis des éléments d'intérêt. Pour ce faire, on utilise les isothermes d'adsorption. Il s'agit de courbes représentant les quantités adsorbées en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution à l'équilibre. La comparaison de ces courbes avec les modèles d'adsorption permet de déterminer la valeur des constantes de sorption. Il existe différents types de modèles permettant de décrire l'adsorption d'un composé à la surface d'un solide ; les modèles macroscopiques tels que ceux décrits par Henry, Langmuir et Freundlich et les modèles basés sur une approche mécanistique plus complexe tels que la théorie d'échange d'ions ou la complexation de surface (Hurel, 2002). Le but de ce projet n'étant pas d'étudier en détail les mécanismes d'adsorption des différents composés d'intérêt pour chacune des phases adsorbantes utilisées mais de quantifier les capacités d'adsorption de ces dernières pour chacun des contaminants étudiés, nous nous bornerons à l'utilisation des modèles de Henry, Freundlich et Langmuir. D'autre part les matériaux zéolithiques naturels présentent une grande quantité de sites différents, ce qui rend la modélisation par complexation de surface difficile à réaliser.

3.1. Le modèle de Langmuir

Initialement développé pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène, le modèle de Langmuir est aujourd'hui utilisé pour décrire la plupart des réactions d'adsorption (Langmuir, 1918). L'équation de Langmuir provient à la base de la réaction d'adsorption suivante :



Où S correspond aux sites de surface du solide, L à l'élément en solution et SL au complexe adsorbé à la surface.

La loi d'action de masse associée à cette réaction est définie d'après l'équation suivante :

$$K_L = \frac{[SL]}{[S][L]} \quad (25)$$

En considérant S_T la concentration maximum de sites de surface, comme étant $S_T = [S] + [SL]$.

On obtient l'équation suivante :

$$[SL] = S_T \frac{K_L [L]}{1 + K_L [L]} \quad (26)$$

En exprimant la concentration de complexes adsorbés à la surface et la concentration maximum de sites de surface par unité de surface, on obtient l'équation de type Langmuir la plus couramment utilisée :

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L M C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (27)$$

Où x/m est la quantité de soluté adsorbée par masse d'adsorbant en mg/g_{adsorbant}, C_{eq} est la concentration à l'équilibre en soluté en mg/L et K_L est la constante de Langmuir en L/mg. La constante M quant à elle est la quantité maximum que le sorbant est capable de retenir exprimée en mg/g. Ainsi plus M sera élevé, meilleure sera la capacité d'adsorption du solide vis-à-vis du soluté. Sous forme linéaire l'équation de Langmuir s'écrit :

$$\frac{1}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{K_L M C_{eq}} + \frac{1}{M} \quad (28)$$

L'isotherme de Langmuir est donc obtenue en traçant $\frac{1}{x/m} = f\left(\frac{1}{c_{eq}}\right)$.

Le modèle de Langmuir est applicable à condition de réunir toutes les conditions suivantes :

- la surface adsorbante doit être parfaitement homogène.
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité et tous les sites sont équivalents
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées
- La réaction d'adsorption est réversible

La Figure 20 représente les conditions nécessaires à l'application du modèle de Langmuir. En général, toutes ces conditions ne sont pas remplies, à plus forte raison dans les systèmes solide/liquide. Dans ces conditions, l'isotherme de Langmuir ne rend donc pas compte des mécanismes d'adsorption, (seuls les modèles d'échanges d'ions ou de complexation de surface qui ne seront pas utilisés dans cette étude, permettent de le faire, avec là aussi un certain nombre d'hypothèses préalables) mais elle présente une bonne relation empirique car elle décrit de façon satisfaisante les courbes obtenues expérimentalement.

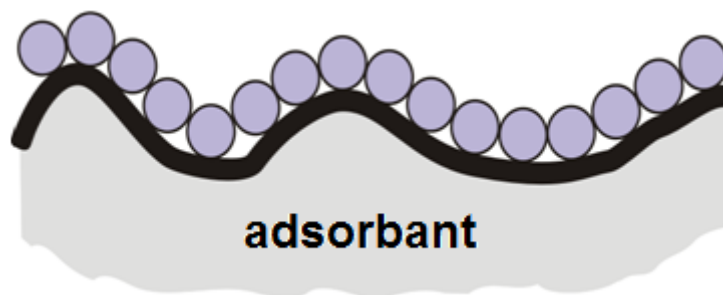


Figure 20. Représentation des conditions d'application du modèle de Langmuir

3.2. Le modèle de Henry

Le modèle de Henry, ou modèle linéaire, est un modèle empirique basé sur le principe que la concentration en soluté adsorbé est directement proportionnelle à la concentration en soluté à l'équilibre. Ce modèle est une simplification du modèle de Langmuir lorsque $K_L \cdot C_{eq} \ll 1$. Il n'est donc applicable qu'aux basses concentrations. Le modèle de Henry permet de déterminer expérimentalement le coefficient de partition K_d grâce à la relation suivante :

$$K_d = \frac{x/m}{C_{eq}} \quad (29)$$

Où C_{eq} représente la concentration en soluté restant en solution à l'équilibre en mg/L et x/m est la quantité d'élément adsorbée par masse d'adsorbant en mg/g_{adsorbant}. K_d est donc exprimé en L/g.

L'isotherme de Henry est donc obtenue en traçant $\frac{x}{m} = f(C_{eq})$.

3.3. Le modèle de Freundlich

L'équation développée par Freundlich en 1909 est probablement l'une des plus anciennes et des plus utilisées pour décrire les phénomènes d'adsorption dans un système solide-liquide (Freundlich, 1906).

$$\frac{x}{m} = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (30)$$

Où x/m est la quantité de soluté adsorbée par masse d'adsorbant exprimée en mg/g_{adsorbant}, C_{eq} est la concentration en soluté à l'équilibre en mg/L et K_f et n sont des constantes relatives à l'énergie sans signification physique précise. On peut cependant dire que plus K_f sera élevé, plus importante sera l'adsorption sur le solide.

Linéarisée, l'équation peut s'écrire :

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log(K_f) + \frac{1}{n} \log(C_{eq}) \quad (31)$$

L'isotherme de Freundlich est donc obtenue en traçant $\log\left(\frac{x}{m}\right) = f(\log(C_{eq}))$

Au départ, l'équation développée par Freundlich était purement empirique et ne reposait sur aucune base théorique. Cette équation permettait d'avoir un modèle opérationnel lorsque les conditions de l'hypothèse de Langmuir n'étaient pas vérifiées. Cependant, il a été démontré que l'équation de Freundlich pouvait s'expliquer par une hétérogénéité de la surface adsorbante ainsi que par la formation d'une multicouche de molécules adsorbées comme représenté dans la Figure 21. Néanmoins les limites de ce modèle sont évidentes puisque cette équation prédit une adsorption infinie à des concentrations infinies or aucun solide ne dispose d'une capacité d'adsorption illimitée. Ainsi l'utilisation du modèle de Freundlich présente deux inconvénients majeurs. Tout d'abord il ne peut pas être extrapolé au-delà des concentrations utilisées pour sa construction et d'autre part, il ne permet pas d'accéder à la valeur de la capacité d'adsorption maximum du sorbant.

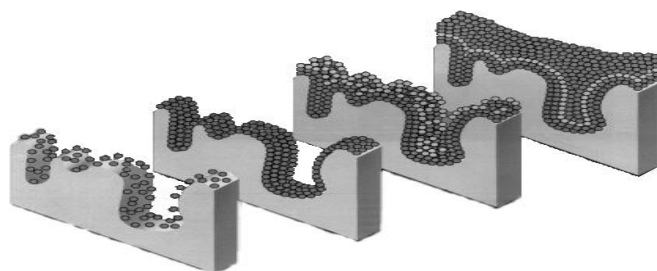


Figure 21. Représentation des conditions d'application du modèle de Freundlich

3.4. Les limitations des modèles macroscopiques

Si ces trois modèles théoriques constituent la façon la plus simple de décrire l'adsorption d'un composé à la surface d'un solide, ils restent limités dans leur utilisation. En effet, le phénomène d'adsorption étant dépendant des paramètres environnementaux (pH, force ionique, présence d'agents complexants ou d'agents compétiteurs, condition oxydo-réductrices,...), il paraît logique que les isothermes et donc les paramètres empiriques associés varient également en fonction de ces conditions environnementales. Ainsi l'utilisation de ces paramètres empiriques n'est valable que pour des conditions expérimentales de pH et de force ionique données et ne peuvent être extrapolés à des conditions différentes. Enfin ces modèles ne permettent pas de distinguer les différents processus mis en jeu dans la répartition des composés d'intérêt à l'interface solide/liquide.

4. Conclusion

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études, pour la plupart menées en laboratoire dans des milieux synthétiques, ont démontré les fortes capacités d'adsorption des zéolithes et des sépiolites naturelles pour les cations métalliques. Ce n'est que plus récemment que les chercheurs se sont également intéressés à l'utilité de ces sorbants naturels pour la rétention de certaines molécules organiques présentes dans l'eau. Aujourd'hui, la bibliographie présente encore peu d'études sur l'adsorption des molécules organiques d'intérêt sélectionnées dans le cadre du projet EMESTOX par des zéolithes et des sépiolites naturelles et aucune sur l'utilisation de ces solides comme nouvelle phase adsorbante d'échantillonneurs intégratifs. L'étude de l'adsorption de molécules organiques sur des zéolithes et une sépiolite naturelles constitue donc une entreprise innovante. Toutefois, étant donné l'influence non négligeable des conditions rencontrées dans le milieu sur les capacités d'adsorption de telles phases solides, le développement d'échantillonneurs passifs à partir de ces phases reste ambitieux.

Chapitre 3 :

Matériel et méthodes

La mise au point d'un nouvel échantillonneur intégratif est une entreprise complexe nécessitant une phase de développement du dispositif et des méthodologies associées en laboratoire. Deux points sont essentiels dans le développement d'un tel système : l'évaluation des capacités de rétention des différentes phases adsorbantes qui permettront de sélectionner la plus efficace d'entre elles et la mise au point des techniques d'extraction propres à chaque types de contaminants adsorbés. Enfin une application du dispositif ainsi crée en mésocosme permettra d'évaluer ses capacités ainsi que ses limites. Ce chapitre reprend l'ensemble des manipulations réalisées dans ce contexte.

1. Mise au point de nouveaux échantillonneurs en laboratoire :

1.1. Les phases solides utilisées

Les quatre phases solides sélectionnées pour réaliser cette étude sont utilisées dans leur état naturel sans aucune modification physique ou chimique. Leur composition ainsi que les caractéristiques physico-chimiques liées à leur capacité d'adsorption sont données dans le Tableau 8.

		clinoptilolite	mordénite	chabazite	sépiolite
formule moléculaire		$(K_2Na_2Ca)_3 [(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}]. 22 H_2O$	$Na_6Al_6Si_{42}O_{96} .23 H_2O$	$(K_2CaMgNa_2)_6 [Al_{12}Si_{24}O_{72}]. 40 H_2O$	$[Si_{12}Mg_8O_{30} (OH)_4(OH_2)_4]. 8 H_2O$
Si/Al		5	7	2	/
CEC (meq.g⁻¹)		1-8	n.d.	2,4±0,2	0,1-0,15
surface spécifique (m²/g)		30	230	200	300
taille des pores (Å)		3,7 × 4,2	5,9 × 7,1	3,9 × 5,4	3,6 × 10,6
composition	SiO₂ (%)	64,0-67,0	68,1	52,0	53,2
	Al₂O₃ (%)	10,5-11,5	8,4	17,0	2,1
	K₂O (%)	2,6-3,6	< 0,1	6,1	0,5
	CaO (%)	2,2-3,5	< 0,1	5,7	0,2
	MgO (%)	0,3-0,5	< 0,1	2,0	22,6
	Na₂O (%)	0,3-1,2	5,1	0,6	0,1
	Fe₂O₃ (%)	0,3-0,7	< 0,1	3,6	0,6
	MnO (%)	<0,1	< 0,1	0,2	< 0,1
	TiO₂ (%)	< 0,1	< 0,1	0,5	< 0,1
	P₂O₅ (%)	< 0,1	< 0,1	0,3	< 0,1
	H₂O (%)	13,0-14,2	9,9	12,0	16,2

granulométrie (μm)	20	n.d.	70	5
fournisseur de l'échantillon	Zeochem Diffusion	Laboratoire de matériaux minéraux de l'université de Mulhouse	SOMEZ	TOLSA

Tableau 8. Composition et caractéristiques physico-chimiques des phases solides utilisées

1.2. Les réactifs utilisés

Les expériences de sorption sont réalisées en milieu synthétique. Ces solutions sont réalisées avec de l'eau ultra pure, obtenue par filtration puis déionisation (résistivité supérieure à 18,2 M Ω .cm). Les tableaux 9 à 16 regroupent les différents réactifs utilisés pour réaliser ces solutions synthétiques.

1.2.a. Les électrolytes

Afin de se rapprocher le plus possible des conditions des milieux naturels, des solutions de force ionique et de pH fixés sont utilisées. Pour ce faire, 2 sels de fond sont sélectionnés : le NaNO₃ et le NaCl. Le choix de l'utilisation de ces sels est basé sur l'indifférence des ions qu'ils fournissent au milieu, respectivement Na⁺, NO₃⁻ et Cl⁻, vis-à-vis des phases solides et des composés d'intérêt. Les réactifs utilisés pour fixer la force ionique et le pH des différentes solutions utilisées au cours de ces tests de sorption sont regroupés dans le Tableau 9.

nom	CAS	fournisseur	pureté	forme
NaNO₃	7631-99-4	Acros organics	99%	solide
NaCl	8028-77-1	Sigma Aldrich	>99%	solide
NaOH	1310-73-2	Fluka	98%	solide
HNO₃	7697-37-2	Fluka Analytical	69%	liquide
HCl	7647-01-0	Atlantic Labo	37%	liquide

Tableau 9. Electrolytes utilisés dans les solutions synthétiques

1.2.b. Les métaux

Les solutions métalliques de Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Ba²⁺, As(V), Cr(VI), V(V) sont réalisées à partir des sels présentés dans le Tableau 10.

nom	CAS	fournisseur	pureté	forme
Ni(NO₃)₂.6 H₂O	13478-00-7	Sigma Aldrich	99,999%	solide
Cd(NO₃)₂.4 H₂O	10022-68-1	Sigma Aldrich	99,999%	solide
Pb(NO₃)₂	10099-74-8	Alfa Aesar	99,999%	solide
AsHNa₂O₄.7 H₂O	10048-95-0	Fluka	98,5%	solide
Zn(NO₃)₂.6 H₂O	10196-18-6	Fluka Analytical	99%	solide
Cr₂K₂O₇	7778-50-9	Fluka	99,5%	solide
Ba(NO₃)₂	10022-31-8	Merck	99%	solide
V₂O₅	1314-62-1	Sigma Aldrich	99,6%	solide

Tableau 10. Métaux et métalloïdes utilisés dans les solutions synthétiques

1.2.c. Les pesticides et les médicaments

La solution de contamination utilisée pour réaliser les tests de sorption et d'extraction en laboratoire est constituée d'un mélange de 11 pesticides et médicaments. Cette solution est réalisée en dissolvant les sels répertoriés dans le Tableau 11 dans du méthanol. La quantification étant effectuée par étalonnage interne, une solution d'étalons internes est réalisée par dissolution des 11 composés deutérés présentés dans le Tableau 12 dans du méthanol.

nom	CAS	fournisseur	pureté	forme
nicosulfuron	111991-09-4	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)	98%	solide
chlorsulfuron	64902-72-3	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)	99,50%	solide
diuron	330-54-1	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)	97,70%	solide
linuron	330-55-2	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)	99,50%	solide
atrazine	1912-24-9	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)	100%	solide
atrazine désisopropyl (DIA)	1007-28-9	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)	99%	solide
irgarol	28159-98-0	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)	99%	solide
carbamazépine	298-46-4	Sigma		solide
diazépam	439-14-5	Sigma		solide
terbutaline	23031-32-5	Sigma		solide
4-acétamidophénol (ou paracétamol)	103-90-2	Sigma	98-100%	solide

Tableau 11. Pesticides et médicaments utilisés dans les solutions synthétiques

nom	CAS	fournisseur	pureté	forme
diuron-d6	1007536-67-5	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)	99,50%	solide
atrazine-d5	163165-75-1	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)	98%	solide
atrazine désisopropyl-d5 (DIA-d5)	-	Cluzeau Info Labo (Dr Ehrenstorfer)	98%	solide
irgarol-d9	-	Cluzeau Info Labo (CDN Isotopes)	99,50%	solide
diazépam-d5	65854-76-4	Cluzeau Info Labo (CDN Isotopes)	99,60%	solide
N-(4-hydroxyphényl-2,3,5,6-d4) acétamide (ou paracétamol-d4)	64315-36-2	Cluzeau Info Labo (CDN Isotopes)	99,40%	solide

Tableau 12. Etalons internes utilisés pour la quantification : pesticides et médicaments deutérés

1.2.d. Les HAP

La famille des HAP est constituée d'un grand nombre de composés aux propriétés physico-chimiques très différentes. Afin de diminuer le nombre d'analyses, 4 composés parmi les HAP les plus communs ont été sélectionnés pour réaliser les solutions synthétiques utilisées au cours des tests de sorption et d'extraction : le naphthalène, le benzo(e)pyrène, le phénanthrène et le pyrène (Tableau 13). Le Tableau 14 regroupe les composés deutérés utilisés pour réaliser la solution d'étalons internes. Ces deux solutions sont réalisées dans de l'éthanol.

nom	CAS	fournisseur	pureté	forme
naphthalène	91-20-3	Aldrich	99%	solide
benzo(e)pyrène	192-97-2	Cluzeau Info Labo	99,50%	solide
phénanthrène	85-01-8	Aldrich	98%	solide
pyrène	129-00-0	Fluka	>99%	solide

Tableau 13. HAP utilisés dans les solutions synthétiques

nom	CAS	fournisseur	pureté	forme
naphtalène-d8	1146-65-2	EGA-CHEMIE	98%	solide
benzo(e)pyrène-d12	192-97-2	Cluzeau Info Labo	98%	solide
phénanthrène-d10	1517-22-2	Cluzeau Info Labo	98%	solide
pyrène-d10	1718-52-1	Cluzeau Info Labo	98%	solide

Tableau 14. Etalons internes utilisés pour la quantification : HAP deutérés

1.2.e. Les BTEX

Les composés utilisés pour réaliser la solution synthétique de BTEX sont présentés dans le Tableau 15 et les BTEX deutérés utilisés pour la solution d'étalons internes, dans le Tableau 16. Afin de solubiliser ces composés, on utilise du méthanol.

nom	CAS	fournisseur	pureté	forme
benzène	71-43-2	Cluzeau Info Labo	-	solide
toluène	108-88-3	Cluzeau Info Labo	-	solide
ethylbenzène	100-41-4	Cluzeau Info Labo	-	solide
xylène	1330-20-7	Cluzeau Info Labo	-	solide

Tableau 15. BTEX utilisés dans les solutions synthétiques

nom	CAS	fournisseur	pureté	forme
benzène-d6	1076-43-3	Cluzeau Info Labo	99,6%	solide
toluène-d8	2037-26-5	Cluzeau Info Labo	99,6%	solide
ethylbenzène-d10	25837-05-2	Cluzeau Info Labo	99,5%	solide
o-xylène-d6	25319-54-4	Cluzeau Info Labo	98%	solide

Tableau 16. Etalons internes utilisés pour la quantification : BTEX deutérés

1.3. Les tests de sorption

L'étude de l'adsorption des différents contaminants sur les zéolithes et la sépiolite est réalisée en « batch » (réacteurs fermés) suivant le principe schématisé Figure 22. Les expériences sont réalisées dans des tubes de 50 mL dans lesquels sont mis en contact une masse donnée de solide avec un volume défini de solution aqueuse de force ionique 10^{-2} mol/L en NaNO_3 ou en NaCl . Les conditions expérimentales utilisées varient en fonction de la classe de contaminants étudiée (Tableau 17).

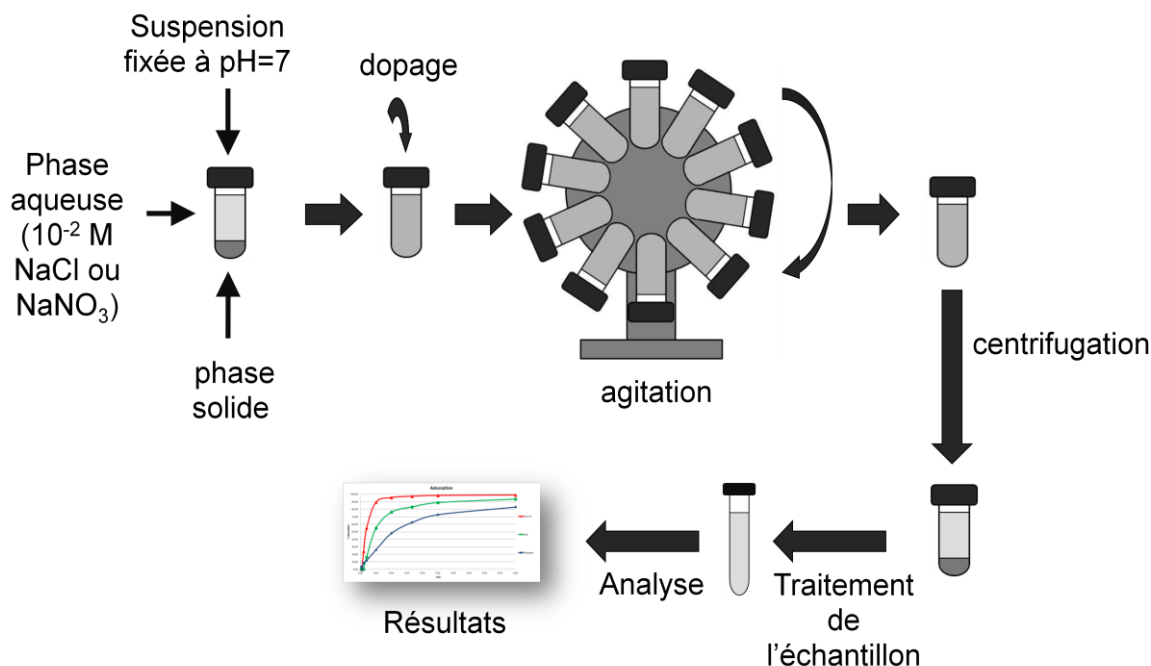


Figure 22. Principe des expériences d'adsorption

contaminant	tubes	électrolyte	volume de solution
métaux - métalloïdes	polypropylène	NaNO_3	40 mL
pesticides - médicaments	polypropylène	NaCl	50 mL
HAP	pyrex	NaCl	50 mL
BTEX	pyrex	NaCl	50 mL

Tableau 17. Conditions expérimentales en fonction de la classe de composé

Chaque suspension est alors dopée en contaminants à l'aide des solutions mères préalablement préparées. Pour ce faire, des micropipettes de $10\mu\text{L}$ à $100\mu\text{L}$ et de $100\mu\text{L}$ à $1000\mu\text{L}$ (Finnpipette Fisher Scientific) sont utilisées. Le pH de chacune des suspensions est alors fixé à $\text{pH}=7,0\pm 0,1$ à l'aide de solutions de NaOH ($0,1\text{ mol/L}$ et 1 mol/L) et de HNO_3 ($0,1\text{ mol/L}$ et 1 mol/L) pour les suspensions dopées avec des éléments métalliques et de solutions de NaOH ($0,1\text{ mol/L}$ et 1 mol/L) et de HCl ($0,1\text{ mol/L}$ et 1 mol/L) pour les suspensions dopées avec les contaminants organiques. Un pH-mètre (Consort C560) équipé d'une électrode combinée (Consort SP 10B) est utilisé pour fixer le pH des suspensions. Cette électrode est constituée d'une électrode en verre et d'une électrode AgCl/Ag comme référence. Le pH-mètre est préalablement étalonné avant chaque série de mesures avec des solutions étalons à $\text{pH}=7,00$ et $\text{pH}=4,01$. Toutes les suspensions sont alors agitées sur agitateur rotatif (Labinco, LD-79) à 50 tours/min pendant un temps de contact donné, au bout duquel le pH est de nouveau mesuré, puis la phase aqueuse et la phase solide sont séparées.

par centrifugation à 3000 tours/min pendant 10 min. Le surnageant de chaque échantillon est alors prélevé puis préparé pour l'analyse. La méthode de préparation d'échantillon et la technique d'analyse utilisée pour chaque type de polluant sont présentées dans le Tableau 18.

contaminant	préparation d'échantillon	analyse
métaux – métalloïdes	- filtration à 0,45µm - acidification à 1%	- ICP-MS (Perkin Elmer Elan DRC II) pour le Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ et As (V) - ICP-OES (Perkin Elmer Optima 7300 DV) pour le Zn ²⁺ , Ba ²⁺ , Cr (VI) et V(V)
pesticides - médicaments	- SPE - ajout étalon interne	LC/MS-MS (Agilent Technologies, LC : 1290 Infinity, MS : 6460 triple quadrupole)
HAP	- ajout étalon interne - SPME (combipal autosampler CTC Gerstel MPS 2XL)	GC/MS (Agilent Technologies, GC : 7890 A, MSD : 5975 C)
BTEX	- ajout étalon interne - SPME/head-space (combipal autosampler CTC Gerstel MPS 2XL)	GC/MS (Agilent Technologies, GC : 7890 A, MSD : 5975 C)

Tableau 18. Méthode de préparation d'échantillon et technique d'analyse utilisée en fonction de la classe de composé

Les tests d'adsorption sont réalisés en suivant le protocole de l'USEPA « Batch-type procedure for estimating soil adsorption of chemicals » (United states Environmental Protection Agency, 1991). Ce protocole se divise en trois parties. Dans un premier temps, il consiste à déterminer le ratio solide-solution optimal, puis le temps d'équilibre et enfin à tracer les isothermes d'adsorption pour chaque système contaminant-solide.

1.3.a. Détermination du ratio solide-solution :

Le ratio solide-solution est une variable expérimentale particulièrement importante lors de la détermination de la capacité de rétention d'une phase solide pour un composé. Aussi dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer le ratio solide-solution optimal propre à chaque contaminant. Pour ce faire, les tests de sorption sont réalisés en mettant en contact un volume défini de solution contaminée de concentration donnée et de force ionique 10^{-2} mol/L avec une masse variable de solide. Afin d'obtenir des ratios solide-solution variant de 1:5000 à 1:20, les expériences sont réalisées en utilisant des masses de solides allant de 8mg à 2g.

Après un temps de contact de 24h, la concentration en composés à l'équilibre est déterminée directement par dosage du surnageant.

Le pourcentage de composés adsorbé par la phase solide est alors calculé selon l'équation suivante :

$$\% \text{ adsorption} = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \times 100 \quad (32)$$

C_0 et C étant respectivement les concentrations en contaminants introduites initialement dans la solution et restant en solution au temps (t) exprimées en $\mu\text{g/L}$. Cette étape permet de déterminer le ratio solide-solution optimal nécessaire à la réalisation des étapes suivantes du protocole de sorption. Ce dernier doit permettre d'observer l'équilibre d'adsorption pour un temps de contact plus élevé et une concentration en contaminant plus faible. Pour ce faire, un ratio solide-solution correspondant à une adsorption de l'ordre de 30% est sélectionné.

1.3.b. Détermination du temps d'équilibre :

Le temps de contact entre la phase adsorbante et la solution contaminée est un paramètre essentiel à la détermination des capacités de rétention d'un solide. De manière générale, la quantité d'espèces chimiques adsorbées augmente avec le temps de contact jusqu'à atteindre un palier qui signifie que le système est à l'équilibre. Pour une même phase solide, le temps d'équilibre varie en fonction de l'espèce chimique étudiée et de son affinité pour le solide. Les constantes de Henry, Langmuir et Freundlich étant déterminées pour un système à l'équilibre, il est primordial de déterminer tout d'abord le temps nécessaire pour que la suspension de ratio solide-solution optimal (déterminé dans l'étape précédente) atteigne l'équilibre de sorption. Pour ce faire, deux méthodes distinctes sont utilisées.

Pour les métaux, qui ne sont pas des contaminants volatiles, et pour lesquels les pertes liées au contact avec l'air sont donc minimales, les cinétiques de sorption sont réalisées à partir d'une même suspension pour différents temps de contact. Dans un bécher de 600 mL, on prépare 500 mL de suspension de ratio solide-solution optimal, de concentration en élément métallique donnée et de force ionique 10^{-2} mol/L en NaNO_3 . La suspension est agitée à l'aide d'un barreau aimanté pendant 7 jours au cours desquels le pH est fixé en continu à $\text{pH}=7,0\pm 0,1$. Des aliquots de suspension de 5 mL sont prélevés à différents temps de contact, la totalité du volume prélevé n'excédant pas 10% du volume total de solution. Tous les aliquots sont ensuite centrifugés puis traités pour l'analyse comme expliqué précédemment.

La seconde méthode consiste à réaliser un temps de contact par tube de suspension. Cette technique est utilisée pour les molécules organiques. Certains des composés étudiés étant volatils, les expériences de sorption sont réalisées de manière à minimiser le contact avec l'air. Afin de réaliser une cinétique d'adsorption sur 14 jours avec un intervalle de temps de 24h entre chacun des points, 14 tubes contenant une suspension identique de ratio solide-solution optimal, de concentration en contaminants organiques donnée, de force ionique 10^{-2} mol/L en NaCl sont réalisés.

Le taux de variation de concentration dans le soluté entre deux temps de contact est calculé à partir de cette équation :

$$\% \Delta C = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100 \quad (33)$$

C_1 et C_2 étant les concentrations en contaminants présents en solution au temps t_1 et t_2 exprimées en $\mu\text{g/L}$. Le temps d'équilibre de sorption est atteint lorsque la variation de concentration en ions métalliques dans le soluté est inférieure à 5% pour un intervalle de temps de 24h.

1.3.c. Construction des isothermes d'adsorption :

Les isothermes sont des courbes obtenues en traçant la quantité d'éléments adsorbés ramenée à la masse d'adsorbant (Q_e) exprimée en mg/g, en fonction de la concentration en composés présents dans la solution à l'équilibre (C_{eq}) exprimée en mg/L:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \quad (34)$$

Dans cette équation C_0 et C_{eq} représentent respectivement les concentrations en éléments étudiés dans la solution à l'instant initial et à l'équilibre en mg/L, V représente le volume de la solution en L et m la masse d'adsorbant introduite dans la suspension en g.

Pour construire ces isothermes d'adsorption, deux méthodes sont utilisables :

- La méthode du ratio solide-solution constant consiste à mettre en contact une masse donnée d'adsorbant avec un volume fixe de solution de concentration initiale en composés variable. Les tests de sorption en fonction de la concentration sont réalisés selon le même principe que décrit précédemment. Les suspensions sont réalisées au ratio solide-solution optimal, en mettant en contact une masse déterminée de phase solide avec un volume défini de solution contaminée, de force ionique 10^{-2} mol/L et de concentration variant de 5 $\mu\text{g/L}$ à

1000 µg/L. Après un temps de contact au minimum équivalent au temps d'équilibre d'adsorption du système étudié (mesuré lors de l'étape précédente), la concentration en composés présents en solution à l'équilibre est déterminée directement.

- La méthode du ratio solide-solution variable consiste à mélanger une masse d'adsorbant variable avec un volume fixe de solution de concentration identique en composés étudiés. Cette technique est la même que celle utilisée pour déterminer le ratio solide-solution optimal si ce n'est que le temps de contact utilisé est supérieur ou égal au temps d'équilibre déterminé dans l'étape précédente du protocole. Cette technique présente un avantage majeur par rapport à la première. Si le système atteint l'équilibre d'adsorption en moins de 24h, alors les données obtenues lors de la détermination du ratio solide-solution optimal sont utilisables pour réaliser l'isotherme d'adsorption. Cependant cette technique n'est pas applicable à tous les systèmes. Elle se limite aux adsorbants ayant une forte affinité pour le soluté étudié, la construction d'une isotherme avec cette méthode nécessitant d'utiliser uniquement les données présentant une adsorption supérieure à 10 %. D'autre part cette méthode nécessite une faible concentration introduite initialement. Aussi elle est principalement utilisée pour l'adsorption des composés organiques.

1.4. Les tests d'extraction

La finalité de ce projet étant d'utiliser les phases solides étudiées comme phase adsorbante pour élaborer de nouveaux types d'échantillonneurs intégratifs, les capacités de désorption de ces solides sont aussi importantes que celles d'adsorption. En effet, ces phases, en plus de devoir adsorber efficacement les différents contaminants auxquels elles sont exposées, doivent être capables de désorber ces contaminants uniquement lorsqu'elles sont utilisées dans certaines conditions expérimentales définies. Par contre aux conditions environnementales, l'adsorption doit être irréversible.

1.4.a. Les métaux

Dans le cas des métaux, les expériences d'extraction sont très similaires aux expériences d'adsorption. Ces tests sont réalisés en deux étapes. Dans un premier temps, on procède par une phase d'adsorption. Comme dans les tests d'adsorption, les suspensions sont préparées en mettant en contact une masse définie de solide avec un volume constant de solution métallique de concentration connue et de force ionique 10^{-2} mol/L en NaNO₃, le pH de chacune des suspensions est fixé à pH=7,0±0,1 puis les suspensions sont agitées à 50 tour/min

pendant une durée déterminée. Après quoi les suspensions sont centrifugées et le surnageant est prélevé, échantillonné et analysé (Tableau 18) de façon à déterminer la quantité de métaux adsorbée par la phase solide pendant la phase d'adsorption.

La seconde étape de ce protocole consiste à désorber les métaux préalablement accumulés par l'adsorbant. Pour ce faire, 40 mL d'eau ultra-pure sont introduits dans chacun des tubes contenant la phase solide issue de la première étape de ce protocole. Le pH de chaque suspension est alors fixé puis les suspensions sont placées à agiter à 50 tour/min pendant un temps égal au temps de contact utilisé lors de la phase d'adsorption. Les suspensions sont ensuite centrifugées et le surnageant est prélevé et traité en vue de l'analyse (Tableau 18). La concentration de composés mesurée dans le surnageant permet alors de déterminer le rendement d'extraction obtenu. Ce rendement d'extraction R exprimé en % est calculé à partir de l'équation suivante :

$$R = \frac{C_{des} \times V_{des}}{(C_0 - C_{ads}) \times V_{ads}} \times 100 \quad (35)$$

Dans cette équation C_0 , C_{ads} et C_{des} sont respectivement les concentrations de composés en solution introduit initialement et restant en solution à l'équilibre après la phase d'adsorption et après la phase de désorption exprimées en mg/L. V_{ads} et V_{des} sont les volumes de solution utilisés lors de la phase d'adsorption et lors de la phase de désorption en L.

- Influence du pH

Le pH de la suspension est un paramètre particulièrement important dans les expériences de sorption. Ce dernier étant corrélé à la concentration d'ions H_3O^+ présents en solution, imposer un pH à la suspension revient à imposer une concentration en H_3O^+ et en OH^- et donc à jouer d'une part sur la précipitation des métaux présents en solution et d'autre part sur le phénomène de compétition avec les ions métalliques vis-à-vis des sites d'adsorption. Ainsi le pH peut jouer sur la quantité de métaux désorbée de la phase solide. Dans ce contexte, l'intérêt porté au pH de la suspension est double : la phase adsorbante doit être capable non seulement de désorber efficacement les métaux accumulés à certains pH mais aussi de ne pas désorber ces mêmes métaux à pH environnementaux (pH=7). Des expériences de désorption en fonction du pH sont donc réalisées. Dans un premier temps, une phase d'adsorption de 24h est réalisée sur des suspensions identiques. Puis le surnageant de chaque échantillon est prélevé et remplacé par de l'eau ultra-pure destinée à récupérer les métaux accumulés par la

phase solide lors de la première étape d'adsorption. Les pH des suspensions sont alors fixés à différentes valeurs. Les pH 2, 7 et 10 sont choisis afin d'étudier la désorption en milieu acide, neutre et basique. Le pH permettant d'obtenir le rendement d'extraction le plus important est sélectionné pour la suite du protocole d'extraction.

- Influence du temps de contact

Le phénomène de désorption, comme celui d'adsorption est régi par une certaine cinétique. Aussi le temps de contact entre la phase solide et la phase aqueuse « réceptrice » est un paramètre important. Plus ce temps de contact augmente, plus la quantité de composés désorbée augmente également, cela jusqu'à l'obtention de l'état d'équilibre, qui correspond à la valeur maximale à laquelle le système est stabilisé. Ainsi dans le but de maximiser le rendement d'extraction, il est important de réaliser la phase de désorption sur une durée supérieure ou égale au temps d'équilibre. Afin de déterminer ce temps d'équilibre, des expériences de désorption sont réalisées en faisant varier le temps de contact entre la phase aqueuse « réceptrice » et la phase solide. Pour ce faire, on prépare autant de suspensions que de temps de contact à étudier. Tous les échantillons subissent une première phase d'adsorption de 7 jours à masse d'adsorbant, volume et concentration de solution fixe. La phase aqueuse est alors remplacée par de l'eau ultra-pure, puis le pH de chaque suspension est fixé quotidiennement au pH optimum déterminé dans l'étape précédente. Les tubes sont retirés les uns après les autres au rythme de un par jour pendant 7 jours. Un dernier tube est retiré après 14 jours de désorption pour s'assurer de l'équilibre du système. Chaque échantillon est traité pour l'analyse instantanément après son retrait de l'agitateur rotatif puis stocké à 4°C jusqu'à la fin de l'expérience.

- Influence de la concentration en soluté

Une fois les conditions de désorption optimales déterminées (pH et temps de contact), des expériences de désorption en fonction de la concentration sont réalisées. Comme précédemment, la phase d'adsorption est réalisée sur 7 jours. Toutes les suspensions sont constituées de la même masse d'adsorbant et du même volume de solution, le seul paramètre variable étant les concentrations en métaux introduites dans chaque suspension. Un triplicat est réalisé pour chacune des concentrations. Une fois la phase d'adsorption terminée, le surnageant est extrait, échantillonné et remplacé par de l'eau milli-Q. Les pH de ces nouvelles suspensions sont fixés au pH optimal déterminé dans la première étape du protocole. Les suspensions sont alors agitées pendant une durée supérieure ou égale au temps d'équilibre. Le

rendement d'extraction obtenu pour chaque concentration est alors calculé afin de vérifier que l'efficacité de la technique d'extraction développée ne varie pas en fonction de la quantité de métaux adsorbée par la phase solide.

1.4.b. Le diuron

Parmi les 11 composés appartenant à la famille des pesticides et des médicaments qui ont été testés au cours des expériences d'adsorption, le diuron est le seul composé à avoir été sélectionné en tant que molécule d'intérêt dans le cadre de ce projet. Nous nous sommes donc focalisé sur ce composé pour réaliser les tests d'extraction. Pour extraire ce type de composé de la phase solide, plusieurs techniques d'extraction sont envisagées.

- Extraction par micro-ondes

Parmi les différentes techniques envisagées pour extraire le diuron de la phase solide, deux sont basées sur l'utilisation du micro-ondes.

La première technique a été initialement développée pour l'extraction des composés de type pesticides. Pour tester l'efficacité de cette technique, l'extraction est réalisée en triplicat. Elle consiste à introduire 200 mg de solide dopé avec 100 ng de diuron dans un matrasTM avec 25 mL de mélange eau/méthanol (50/50) et l'étalon interne (diuron-d6) puis de procéder à une extraction durant 15 min à la puissance de 15 watts. L'extrait obtenu est ensuite filtré sur coton de verre puis centrifugé dans un tube en pyrex durant 15 min à 8000 tour/min. Un volume de 5 mL du surnageant est alors prélevé et le méthanol est évaporé au rapid-vap (60°C, 600 mbars, 30 min). L'échantillon est ensuite dilué dans 50 mL d'eau avant d'être purifié par extraction SPE en utilisant un dispositif de cuve SPE similaire à celui présenté sur la Figure 23, si ce n'est qu'il est équipé non pas de cartouches en verre mais de cartouches SPE (Oasis[®] HLB, 3 cc, 60 mg). Après une première phase de conditionnement avec 3 mL de méthanol suivi de 3 mL d'eau acidifiée à pH=2 (HCl), l'échantillon est ensuite percolé à travers la cartouche SPE. Cette étape permet de retenir le diuron présent dans l'échantillon sur la phase Oasis HLB qui constitue la cartouche SPE. La phase adsorbante qui constitue la cartouche est alors séchée par aspiration d'air pendant 30 min, puis le diuron et son étalon interne sont élués de la phase Oasis HLB en utilisant 3 mL de méthanol. L'éluat qui est récupéré dans des flacons spécifique est ensuite évaporé sous azote afin d'être transféré dans un vial d'injection avec restricteur de 300 µL, pour être finalement analysé en HPLC/MS/MS (Agilent technologies, LC : 1290 Infinity, MS : 6460 triple quadrupole).

La seconde technique a été mise au point pour les composés de type alkylphénols. Plus simple à mettre en œuvre que la précédente, cette technique consiste à introduire dans un matrasTM 200 mg de phase solide, de la doper avec 100 ng de diuron et d'ajouter 30 mL de dichlorométhane ainsi que l'étalon interne (diuron-d6). Le matrasTM est alors introduit dans l'extracteur micro-ondes où l'échantillon subit une extraction durant 10 min à 30 watts. L'extract est filtré sur coton de verre puis collecté dans un flacon de récupération. Le dichlorométhane est ensuite évaporé au rapid-vap (51 °C, 900 mbars, 15 min) jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'1 mL au fond du flacon. L'échantillon, repris dans 2 mL de solvant d'élution (mélange dichlorométhane/méthanol (80/20)) est alors purifié par SPE sur cartouche SPE HF-PSA 500 mg, 3cc. Ces cartouches sont dans un premier temps conditionnées avec 3 mL de méthanol suivi de 3 mL de mélange dichlorométhane/méthanol (80/20) puis l'échantillon est déposé dans la cartouche. Contrairement à la purification SPE utilisée dans le protocole précédent, dans cette étape l'analyte va traverser la phase adsorbante qui constitue la cartouche et être récupéré dans le flacon spécifique disposé en-dessous tandis que les impuretés vont être retenues sur la cartouche. Un volume de 10 mL de solvant d'élution (mélange dichlorométhane/méthanol (80/20)) est alors ajouté dans la cartouche afin de récupérer toute trace de diuron susceptible d'être resté dans la phase adsorbante. L'éluat est enfin évaporé à sec sous flux d'azote puis l'échantillon est repris dans du méthanol pour être injecté en HPLC/MS/MS (Agilent technologies, LC : 1290 Infinity, MS : 6460 triple quadrupole). Comme pour la technique précédente, les expériences sont réalisées en triplicat afin de procéder à un traitement statistique des résultats.

- Extraction accélérée par solvant (ASE)

La technique d'extraction accélérée par solvant est basée sur l'utilisation d'une température élevée et d'une haute pression combinées avec les solvants habituels. Cette technique présente l'avantage d'être beaucoup plus efficace donc beaucoup plus rapide et moins coûteuse en termes de solvants que les extractions par solvant dites classiques. Dans cette étude, un ASE 350 commercialisé par la société Dionex est utilisé. L'extraction est réalisée dans des cellules de 33 mL préalablement remplies de billes de verre qui permettent d'augmenter la surface de contact entre la phase solide à extraire et le solvant d'extraction. Une masse de 200 mg de solide est introduit dans chacune des cellules et est dopée directement avec 100 ng de diuron. Afin d'avoir une meilleure précision sur la quantification, l'étalon interne (diuron-d6) est ajouté sur la phase directement dans la cellule ASE. Puis l'extraction est réalisée à l'aide d'un mélange dichlorométhane/méthanol (50/50) à une pression de 100 bars. Dans le but

d'optimiser la technique, deux températures sont testées en triplicat; 50 et 70°C. Le solvant d'extraction est alors récupéré dans des flacons de récupération propre à chaque échantillon. Chaque extrait est ensuite évaporé au rapid-vap (80°C, 700 mbars, 10 min) avant d'être repris dans du méthanol. Pour terminer, les échantillons sont analysés en HPLC/MS/MS (Agilent technologies, LC : 1290 Infinity, MS : 6460 triple quadrupole).

1.4.c. Les HAP

Différentes techniques sont envisagées afin d'extraire les HAP de nos phases solides naturelles. Ces techniques, habituellement utilisées sur les phases solides organiques synthétiques telles que la phase OASIS, sont toutes basées sur l'extraction par solvant.

- Extraction par solvant sur cartouche

La technique d'extraction par solvant sur cartouche est une technique particulièrement peu coûteuse. Cette technique consiste à placer une masse fixe de phase solide dopée en HAP entre deux frittés, dans une cartouche en verre. Toutes les cartouches d'extraction sont ensuite mises en places sur une cuve SPE reliée à une pompe comme représenté sur la Figure 23. Un volume donné de solvant d'extraction est introduit dans chacune des cartouches en verre puis la pompe est branchée afin de placer la cuve sous vide. La différence de pression ainsi créée produit une aspiration du solvant qui en traversant la phase solide, entraîne avec lui les HAP contenus dans la phase adsorbante. Puis le solvant d'extraction est collecté dans les flacons de récupération contenant la solution d'étalons internes (naphtalène-d8, anthracène-d10, chrysène-d12, benzo(a)pyrène-d12) nécessaire à la quantification. Les échantillons sont alors filtrés sur filtre seringue de 0,2 µm, évaporés sous azote puis repris dans de l'iso-octane qui est le solvant d'injection utilisé pour l'analyse des HAP. Finalement l'analyse est réalisée en GC/MS (Agilent Technologies, GC : 6890, MS : 6890). Le rendement d'extraction exprimé en % est alors calculé en utilisant la formule suivante :

$$R = \frac{m_{mes}}{m_{intr}} \times 100 \quad (36)$$

Ou m_{intr} est la quantité de composés introduite lors du dopage de la phase solide et m_{mes} est la masse de composés mesurée dans la fraction extraite exprimées en µg.

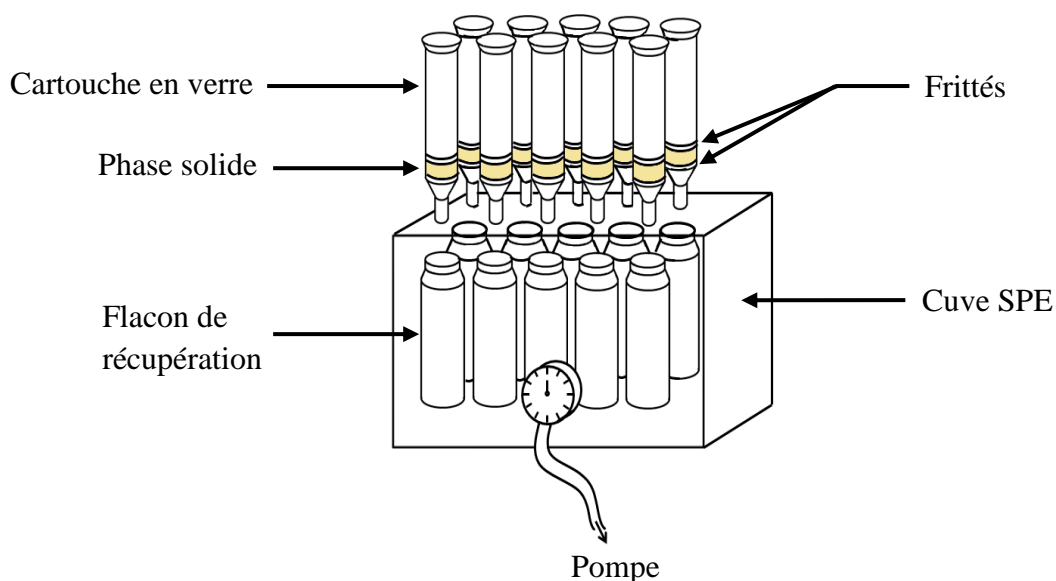


Figure 23. Schéma de l'extraction sur cartouche

Dans le but d'optimiser la technique d'extraction pour nos solides, différents paramètres sont testés. Dans un premier temps, les expériences sont réalisées en faisant varier la composition du solvant d'extraction. Une masse de 200 mg de phase solide préalablement dopée avec 300 ng de naphthalène, anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène est utilisée. Des triplicats sont réalisés pour chacun des trois mélanges de solvants envisagés :

- 10 mL de méthanol, puis 10 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (50/50), puis 10 mL de dichlorométhane
- 20 mL de dichlorométhane
- 10 mL d'isopropanol, puis 10 mL d'un mélange isopropanol/dichlorométhane (50/50), puis 10 mL de dichlorométhane

Le solvant présentant le rendement d'extraction le plus élevé est sélectionné pour la suite du protocole.

Dans un deuxième temps, les expériences d'extraction sont réalisées sur la même masse de solide, en faisant varier cette fois la quantité de composés introduite dans la phase solide. Trois quantités différentes sont choisies pour doper la phase adsorbante : 250 ng, 500 ng et 1 µg. Puis l'extraction est réalisée avec le solvant préalablement sélectionné. Cette expérience a pour but de vérifier que pour le solvant sélectionné, l'extraction présente un rendement constant quelle que soit la quantité de composés présente dans la phase solide à extraire.

- Extraction accélérée par solvant

Comme pour le diuron, l'extraction est réalisée avec un ASE 350, dans des cellules de 33 mL. Afin de valider cette méthode sur nos phases solides et de comparer son efficacité avec la technique d'extraction sur cartouche, les tests sont effectués en triplicat sur 200 mg de solide préalablement dopé en naphthalène, anthracène, chrysène, benzo(a)pyrène. Les étalons internes (naphthalène-d8, anthracène-d10, chrysène-d12, benzo(a)pyrène-d12) utilisés pour la quantification sont ajoutés juste avant que l'extraction ne commence. Afin de vérifier si la localisation des étalons internes (naphthalène-d8, anthracène-d10, chrysène-d12, benzo(a)pyrène-d12) a un impact sur le calcul du rendement d'extraction, deux séries d'extraction sont réalisées en parallèle. Dans la première série, les étalons internes sont déposés sur la phase directement dans la cellule ASE, alors que dans la seconde série, les étalons internes sont ajoutés directement dans le flacon de récupération. Puis l'extraction est réalisée à l'aide de dichlorométhane, à une température de 100°C et une pression de 100 bars. Comme précédemment, le solvant d'extraction est récupéré dans des flacons spécifiques pour chacun des échantillons puis évaporé au rapid-vap (51 °C, 900 mbars, 15 min) dans un premier temps. L'évaporation est complétée sous azote afin d'éviter une évaporation à sec qui entraînerait la perte du naphthalène. Les échantillons sont alors repris dans de l'iso-octane puis analysés par GC/MS (Agilent Technologies, GC : 6890, MS : 6890).

2. Mise en place de nouveaux échantillonneurs en situation réelle

2.1. Le nouvel échantillonneur mis au point

Les capteurs mis au point ont été élaborés en suivant le modèle des POCIS comme présenté sur la Figure 24. Ils sont composés de 200 mg de sépiolite à l'état naturel. Deux types de membranes sont utilisés. Des membranes en polyéthersulfone (PES) de 90 mm de diamètre et de 0,1 µm de porosité fournies par la société PALL sont utilisées pour l'échantillonnage des métaux, des AKP et des pesticides alors que des membranes de 101 mm de diamètre préalablement découpées dans du film en polyéthylène (PE) de 50 µm d'épaisseur fourni par la société MANUTAN (ref. 2180M78) sont utilisées pour l'échantillonnage des HAP et des BTEX. Le dispositif ainsi constitué est cerclé par deux disques en inox A4 maintenus à l'aide

de boulons eux aussi en inox A4. Le choix de l'alliage s'est porté sur l'inox A4 afin d'éviter toute corrosion de l'échantillonneur lors de l'immersion sur de longues périodes.

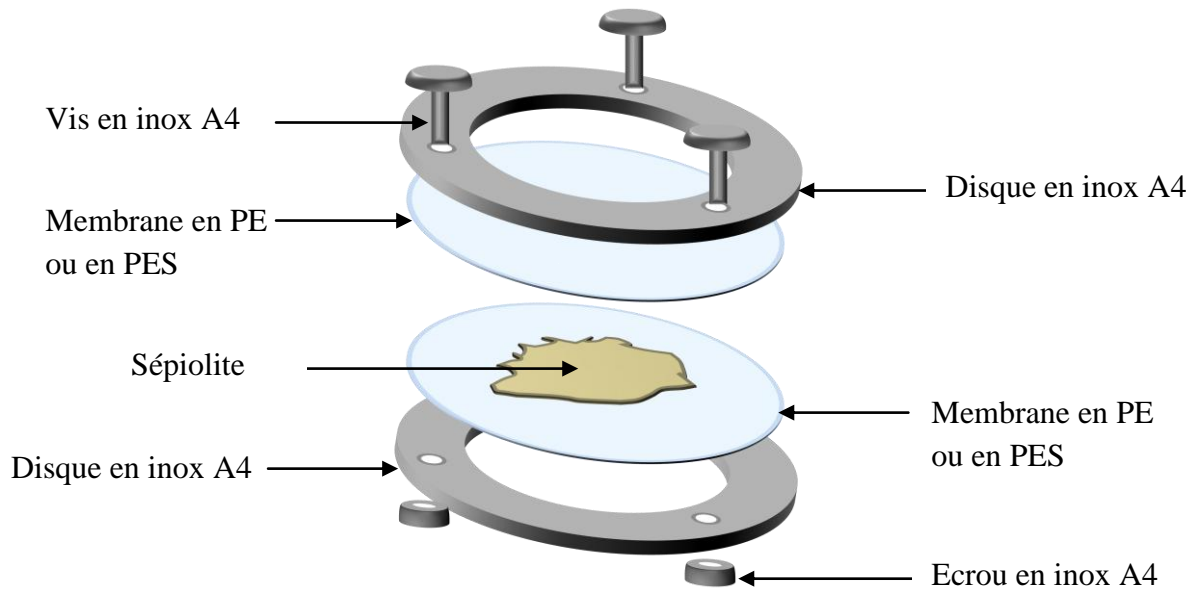


Figure 24. Schéma de l'échantillonneur à base de sépiolite

2.2. Les Rivières Pilotes

2.2.a. Système d'exposition

Situées dans le sud-ouest de la France à Lacq (Pyrénées Atlantiques) en bordure du Gave de Pau, les Rivières Pilotes ont été construites par le groupe industriel TOTAL. Ces rivières artificielles sont constituées de 16 canaux parallèles de 40 m de long, 50 cm de large et 50 cm de profondeur alimentés en eau douce par le Gave de Pau (Figure 25 et Figure 26). Le système est approvisionné en eau grâce à une dérivation établie depuis un barrage situé en amont du site « Rivières Pilotes ». Le débit ainsi obtenu est de 200 m³/h. Chacun de ces canaux constitue un mésocosme dynamique ouvert de volume spécifique égal à 4 m³. Afin de favoriser la colonisation des différents canaux, l'eau du Gave n'est ni filtrée ni traitée et une pépinière d'organismes aquatiques est installée en amont des 16 canaux. L'eau ainsi que les organismes présents sont ensuite uniformément répartis dans les différents canaux par les déversoirs installés à la même hauteur. Le courant ainsi obtenu dans chaque canal est d'environ 10 cm/s. Les substances d'intérêt sont introduites dans les différents canaux par le biais de pompes placées en amont de chacun des canaux, il est donc possible d'introduire différentes espèces dans chaque canal de façon indépendante. Les sondes destinées à mesurer

les différents paramètres physico-chimiques sont installées en fin de canal. L'oxygène dissous, la conductivité, le pH, la température, le débit et la turbidité sont mesurés quotidiennement. L'eau est ensuite évacuée en sortie de canal, soit dans la rivière, soit vers une lagune à macrophyte, soit vers la station d'épuration de l'usine de Lacq en fonction des composés et des concentrations utilisés.

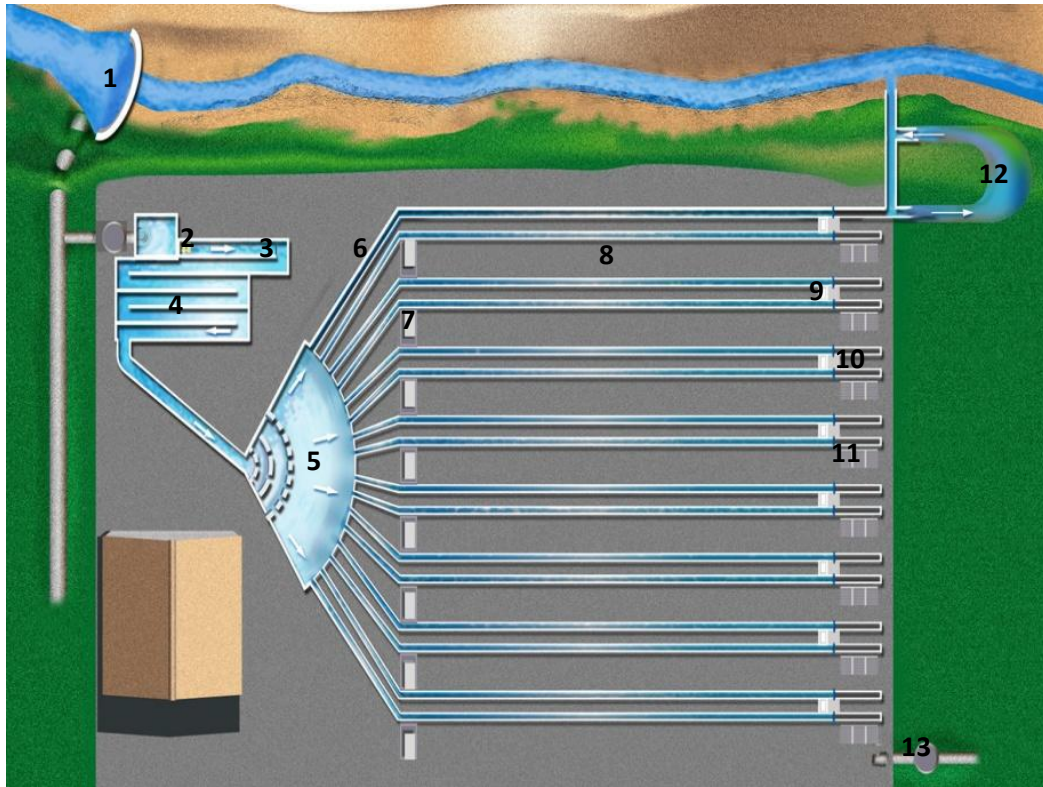


Figure 25. Schéma des Rivières Pilotes

- | | |
|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 1 Barrage | 8 Canaux |
| 2 Compteur d'eau | 9 Sondes physico-chimiques |
| 3 Régulation du débit | 10 Déversoirs aval |
| 4 Pépinière d'organismes aquatiques | 11 Rejets |
| 5 Ouvrage de distribution | 12 Lagune à macrophytes |
| 6 Déversoirs | 13 Rejet vers station d'épuration |
| 7 Pompes | |



Figure 26. Photo des Rivières Pilotes

2.2.b. Campagne d'injection

Quatre campagnes d'exposition ont été réalisées sur le site des Rivières Pilotes, chaque campagne durant 21 jours. Les capteurs destinés à observer l'accumulation des divers contaminants étudiés ont été disposés à une distance comprise entre 17 et 39 m de la pompe d'injection, afin de garantir une bonne homogénéité des composés dans l'eau du canal. Les capteurs destinés à réaliser un blanc sont disposés dans chacun des canaux en amont de la pompe d'injection.

- Campagne « injection continue »

La première campagne a été réalisée du 8.03.2011 au 29.03.2011. Dans cette campagne, les différents composés ont été injectés en continu durant les 21 jours de la campagne. Deux concentrations ont été étudiées (NQE et 1/3 NQE), la NQE correspondant aux concentrations imposées par les Normes de Qualité Environnementales. Chaque canal est dédié à l'étude d'un type de composés à une concentration donnée (Tableau 19). Afin d'étudier la cinétique d'accumulation des différents composés sur les capteurs, 3 temps d'exposition ont été utilisés : 7 jours, 14 jours et 21 jours.

canal	type de composés	concentration	composés	concentration théorique introduite (µg/L)
2	BTEX	NQE	toluène	$1,997.10^1$
			xylène	$4,002.10^1$
4	HAP	NQE	anthracène	$1,009.10^{-1}$
			benzo(a)pyrène	$5,160.10^{-1}$
			naphtalène	1,203
			chrysène	$3,990.10^{-2}$
5	HAP	1/3 NQE	anthracène	$3,360.10^{-2}$
			benzo(a)pyrène	$1,720.10^{-2}$
			naphtalène	$4,010.10^{-1}$
			chrysène	$1,330.10^{-2}$
7	BTEX	1/3 NQE	toluène	6,660
			xylène	$1,334.10^1$
13	AKP + Diuron	1/3 NQE	diuron	$6,800.10^{-2}$
			nonylphénol	$1,013.10^{-1}$
			4-ter-octylphénol	$4,100.10^{-3}$
14	AKP + Diuron	NQE	diuron	$2,051.10^{-1}$
			nonylphénol	$3,110.10^{-1}$
			4-ter-octylphénol	$1,080.10^{-2}$
15	métaux	NQE	nickel	$2,002.10^1$
			plomb	7,010
			zinc	7,010

Tableau 19. Plan expérimental de la campagne « injection continue »

- Campagne « injection discontinue »

Une seconde campagne a été réalisée du 05.04.2011 au 26.04.2011. Comme lors de la précédente campagne les différents contaminants ont été regroupés par classe de composés et par concentration (NQE et 1/3 NQE) et ont été injectés dans les mêmes canaux que ceux utilisés lors de la première campagne. Cette fois-ci, les injections n'ont pas été réalisées en continu mais en « créneaux » (Figure 27).

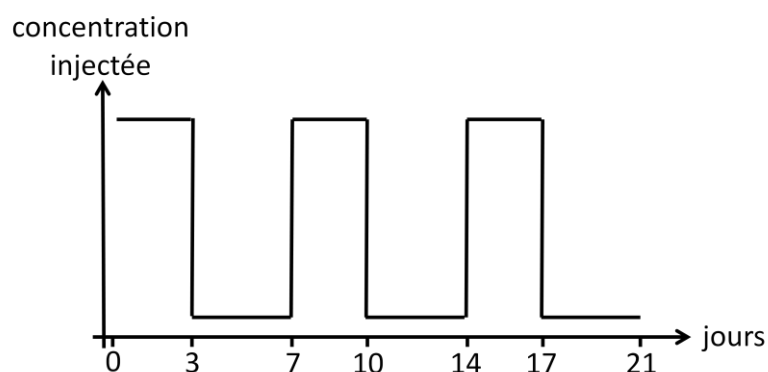


Figure 27. Planning d'injection de la campagne « injection discontinue »

Ainsi les injections ont été réalisées non pas sur 21 jours mais sur seulement 9 jours. Afin d'introduire dans les mésocosmes la même quantité de composés que dans la première campagne et ainsi de pouvoir comparer les résultats obtenus par le biais des divers échantillonneurs, les concentrations injectées ont été multipliées par 21/9 par rapport à la première campagne (Tableau 20). Des temps d'exposition de 10 jours, 17 jours et 21 jours ont été sélectionnés afin d'observer l'accumulation due à un « créneau » d'injection et de vérifier si des composés sont désorbés de la phase adsorbante lors d'un « creux ».

canal	type de composés	concentration	composés	concentration théorique introduite ($\mu\text{g/L}$)
2	BTEX	NQE	toluène	$4,660.10^1$
			xylène	$9,338.10^1$
4	HAP	NQE	anthracène	$2,334.10^{-1}$
			benzo(a)pyrène	$1,179.10^{-1}$
			naphtalène	2,803
			chrysène	$9,260.10^{-2}$
5	HAP	1/3 NQE	anthracène	$7,780.10^{-2}$
			benzo(a)pyrène	$3,930.10^{-2}$
			naphtalène	$9,343.10^{-1}$
			chrysène	$3,090.10^{-2}$
7	BTEX	1/3 NQE	toluène	$1,553.10^1$
			xylène	$3,110.10^1$
13	AKP + Diuron	1/3 NQE	diuron	$1,568.10^{-1}$
			nonylphénol	$2,356.10^{-1}$
			4-ter-octylphénol	$8,100.10^{-3}$

14	AKP + Diuron	NQE	diuron	$4,795.10^{-1}$
			nonylphénol	$7,023.10^{-1}$
			4-ter-octylphénol	$2,370.10^{-2}$
15	métaux	NQE	nickel	$4,665.10^1$
			plomb	$1,634.10^1$
			zinc	$1,634.10^1$

Tableau 20. Plan expérimental de la campagne « injection discontinue »

- Campagne « injection accidentelle »

La troisième campagne, réalisée du 06.05.2011 au 27.05.11 a pour but de simuler un accident de type marée noire. Sur les 21 jours de la campagne, les composés ont été injectés en continu pendant seulement 3 jours, du 09.05.2011 au 12.05.2011. Pour cette campagne, seules les concentrations les plus élevées (NQE) ont été étudiées. Pour ce faire, les mêmes canaux que les campagnes précédentes ont été utilisés. Afin d'injecter la même quantité de composés que dans les campagnes précédentes, les concentrations introduites sont 7 fois plus importantes que celles introduites lors de la campagne « injection continue » (Tableau 21). Les différents échantillonneurs ont été retirés à 3 jours, 6 jours et 21 jours dans le but d'observer les effets du pic de contamination sur l'accumulation des composés par nos capteurs.

canal	type de composés	concentration	composés	concentration théorique introduite ($\mu\text{g/L}$)
2	BTEX	NQE	toluène	$1,398.10^2$
			xylène	$2,801.10^2$
4	HAP	NQE	anthracène	$6,997.10^{-1}$
			benzo(a)pyrène	$3,521.10^{-1}$
			naphtalène	8,408
			chrysène	$2,732.10^{-1}$
14	AKP + Diuron	NQE	diuron	1,405
			nonylphénol	2,105
			4-ter-octylphénol	$7,200.10^{-2}$
15	métaux	NQE	nickel	$1,401.10^2$
			plomb	$4,907.10^1$
			zinc	$4,907.10^1$

Tableau 21. Plan expérimental de la campagne « injection accidentelle »

- Campagne « mélange »

Une dernière campagne a été réalisée sur le site des Rivières Pilotes du 04.10.2011 au 25.10.2011 afin d'étudier des mélanges de composés. Trois canaux ont été utilisés ; un canal témoin dans lequel aucune injection n'est réalisée, un canal dans lequel est injecté un mélange synthétique de composés et enfin un canal dans lequel est introduit une coupe de kérosène additionnée de diuron, d'alkylphénols et de métaux. Les injections ont été réalisées en continu pendant les 21 jours de la campagne. Les concentrations introduites dans chacun des canaux sont récapitulées dans le Tableau 22. Comme pour la première campagne, les capteurs ont été immergés 7 jours, 14 jours et 21 jours.

canal	injection	composés	concentration théorique introduite ($\mu\text{g/L}$)
9	mélange	toluène	$1,942.10^2$
		xylène	$4,009.10^2$
		anthracène	1,000
		benzo(a)pyrène	$5,002.10^{-1}$
		naphtalène	$1,200.10$
		chrysène	$3,994.10^{-1}$
		diuron	1,997
		nonylphénol	2,995
		4-ter-octylphénol	$9,980.10^{-2}$
		nickel	$2,000.10^2$
		plomb	$6,989.10$
		zinc	$6,989.10$
14	Coupe kérosène	kérosène	$2,045.10^3$
		diuron	2,128
		nonylphénol	3,040
		4-ter-octylphénol	$9,120.10^{-2}$
		nickel	$2,000.10^2$
		plomb	$6,989.10$
		zinc	$6,989.10$
16	témoin	-	-

Tableau 22. Plan expérimental de la campagne « injection coupe »

2.3. Campagne sur site

Afin de valider l'utilisation de ces capteurs en milieu réel, une dernière campagne a été réalisée sur les rejets d'une raffinerie. Parmi les différents sites possibles, la raffinerie de Grandpuits a été sélectionnée. Cette raffinerie située sur la commune de Grandpuits en Seine-et-Marne est spécialisée dans la production de GPL, de carburants, de combustibles et de bitumes. Les déchets issus du traitement du pétrole brut sont évacués par pipeline jusqu'à la ville de Melun située à 27 km à l'ouest, où ils sont rejetés dans la seine. Les capteurs ont été mis en place à différents points du rejet. Un point a été mis en place dans le rejet directement en amont du pipeline Grandpuits-Melun et un point a été mis en place à 2m en aval du rejet à Melun (Figure 28 et Figure 29). La campagne a été réalisée sur 21 jours avec des mises en place et des prélèvements de capteurs à 7 jours, 14 jours et 21 jours.

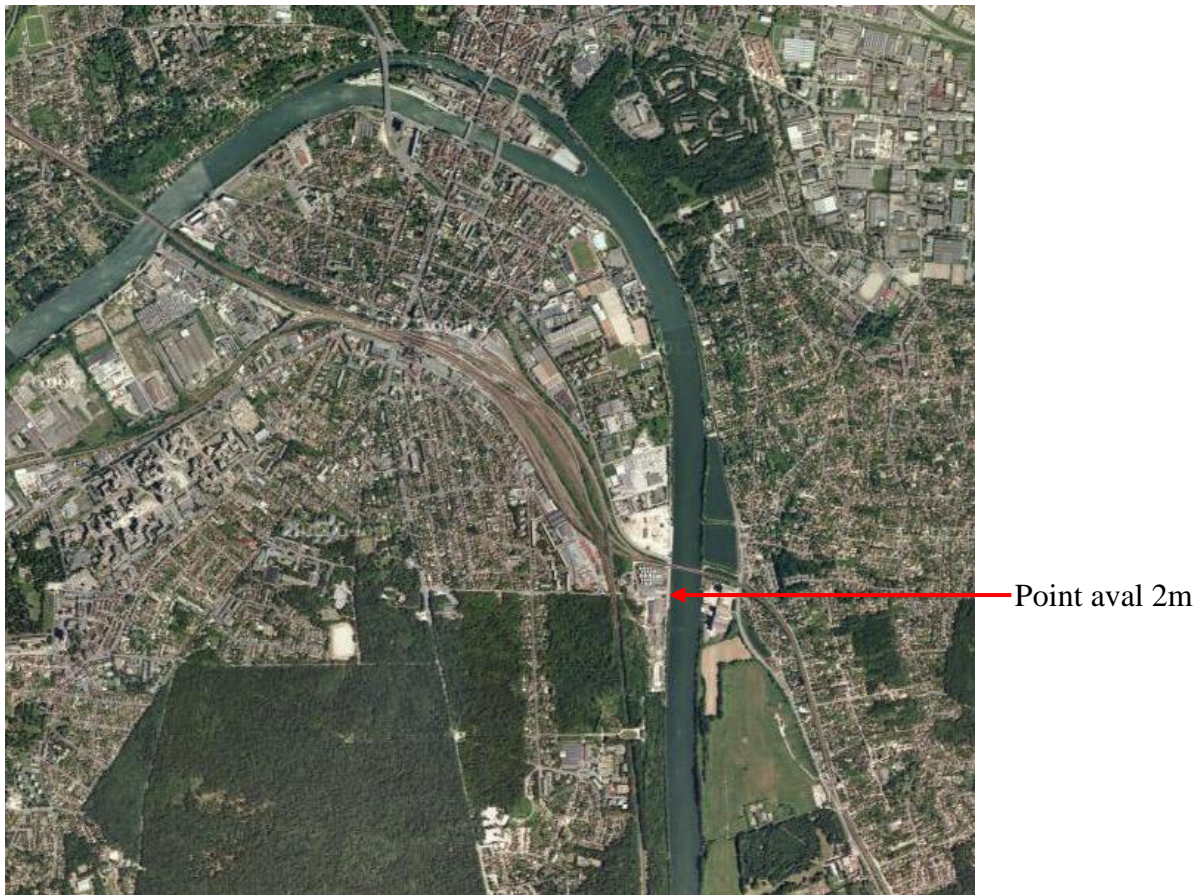


Figure 28. Plan de l'échantillonnage sur le site du rejet à Melun

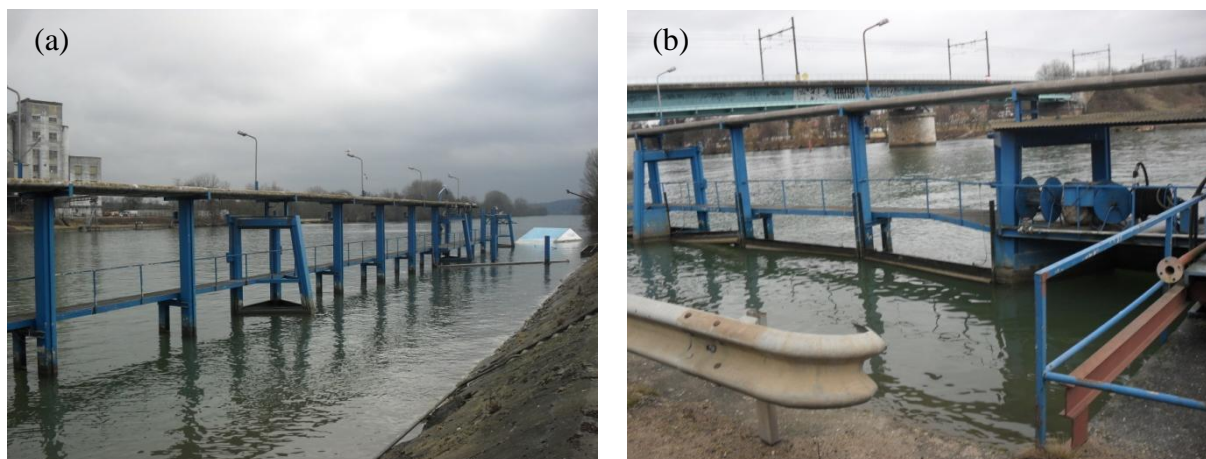


Figure 29. Photos en amont (a) et aval (b) du point de prélèvement dans la Seine

Chapitre 4 :

Du laboratoire au terrain : optimisation et validation

Partie A.

Mise au point de nouveaux échantillonneurs en laboratoire

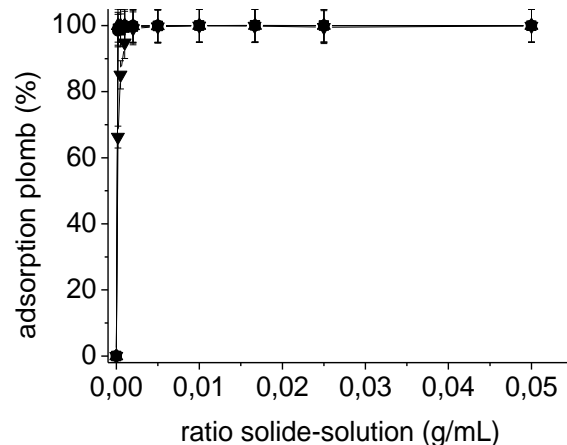
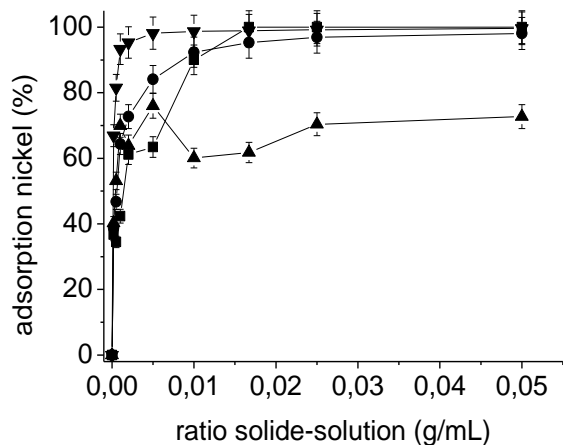
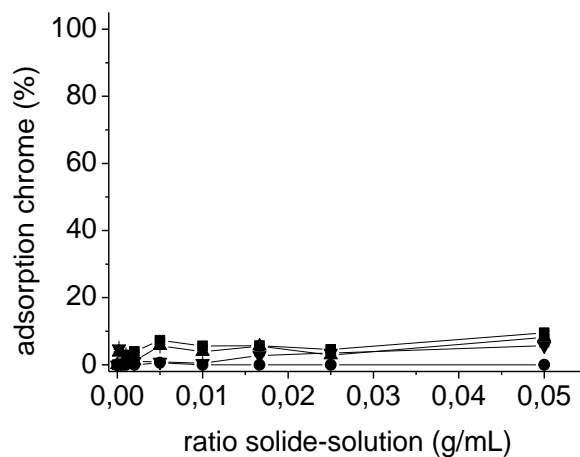
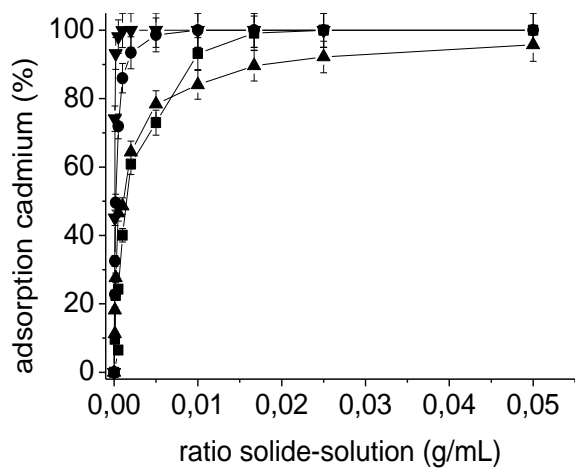
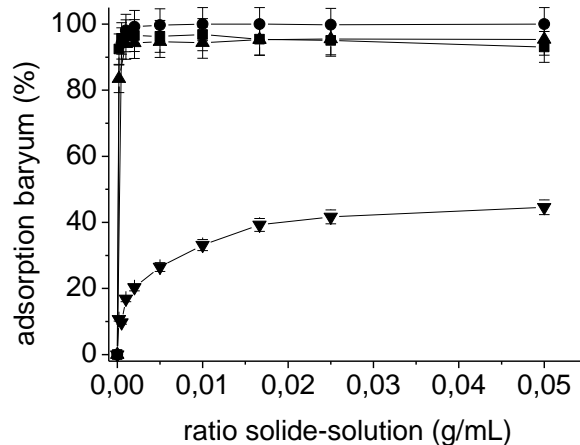
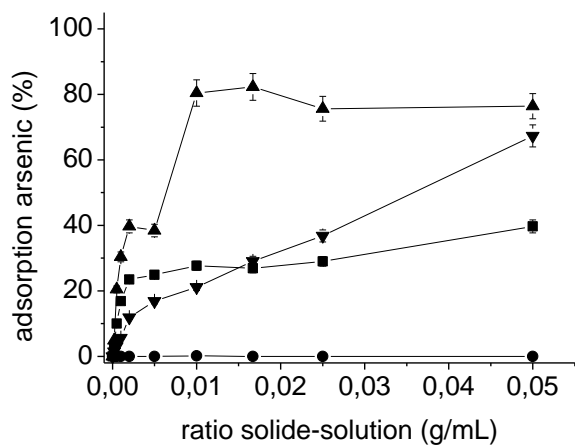
1. Les tests d'adsorption

L'efficacité d'un échantillonneur intégratif repose principalement sur les capacités de rétention de sa phase réceptrice. Aussi, la première étape de ces travaux consiste à étudier les capacités d'adsorption des différentes phases solides envisagées (clinoptilolite mordenite, chabazite et sépiolite) vis-à-vis des divers contaminants et de sélectionner la phase adsorbante la plus prometteuse.

1.1. Les métaux

1.1.a. Expériences d'adsorption en fonction du ratio solide-solution : sélection de l'adsorbant le plus efficace et détermination du ratio solide-solution optimal

Les tests de sorption en fonction du ratio solide-solution sur les 3 zéolithes et la sépiolite ont été réalisés sur 24 h à partir de solutions de concentration $C_0 = 1,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L pour le Ba^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cr(VI) et As(V) et à partir d'une solution de concentration $C_0 = 3,4 \cdot 10^{-6}$ mol/L pour le V(V) . Pour le Cd^{2+} et le Pb^{2+} une concentration $C_0 = 1,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L a été utilisée en raison de l'adsorption particulièrement efficace de ces éléments sur la totalité des solides utilisés, l'utilisation d'une concentration 10 fois plus élevée que les précédentes permettant d'atteindre des concentrations supérieures aux limites de détection analytique.



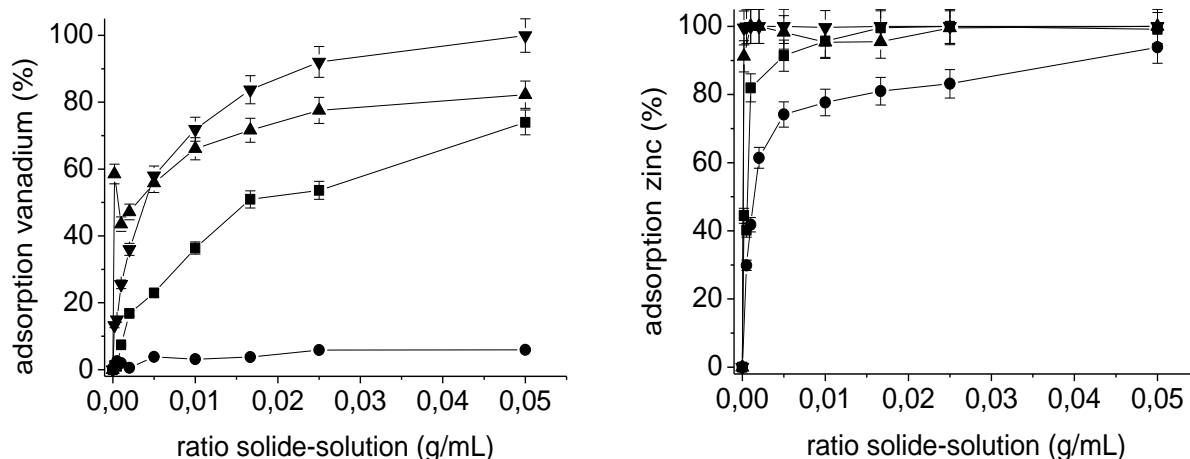


Figure 30. Adsorption des métaux en fonction du ratio solide-solution sur la clinoptilolite (■), la mordenite (●), la chabazite (▲) et la sépiolite (▼)

($[Ba^{2+}]_0=[Ni^{2+}]_0=[Zn^{2+}]_0=[Cr(VI)]_0=[As(V)]_0=1,7.10^{-6} \text{ mol/L}$; $[V(V)]_0=3,4.10^{-6} \text{ mol/L}$; $[Cd^{2+}]_0=[Pb^{2+}]_0=1,7.10^{-5} \text{ mol/L}$; ratio solide-solution= 1:5000 à 1:20; $I=0,01 \text{ mol/L}$; $pH=7$; temps de contact =24h)

Les résultats des tests d'adsorption présentent trois profils différents (Figure 30). Les éléments V (V), Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} présentent un profil d'adsorption dépendant du ratio solide-solution considéré. La concentration initiale étant le facteur limitant, le pourcentage d'adsorption atteint un palier lorsque le nombre de sites d'adsorption devient supérieur à la quantité d'éléments métalliques introduite dans la solution. Dans le cas du Pb^{2+} et du Zn^{2+} , l'affinité entre le sorbat et le sorbant est telle que même au plus faible ratio la quasi-totalité des ions est adsorbée. Le troisième type de profil d'adsorption obtenu correspond au cas du Cr(VI) et de l'As(V), pour lesquels l'affinité entre le soluté et le sorbant est beaucoup plus faible. Dans les conditions expérimentales choisies, ces deux éléments sont présents sous forme d'oxyanions, contrairement aux autres éléments qui sont présents sous forme cationique. En ce qui concerne les zéolites, l'adsorption préférentielle des cations métalliques par rapports aux anions s'explique aisément par la structure de la phase solide. En effet, cette dernière est dotée d'une charge négative permanente compensée par des cations alcalins ou alcalino-terreux, ce qui favorise les échanges cationiques. Dans le cas de la sépiolite, l'explication est moins aisée. Dotée d'une structure complexe et d'une surface hétérogène avec des sites silanol, Mg-OH de surface, Mg-OH des canaux, la sépiolite présente une charge moyenne qui correspond au p.c.n (point de charge nulle) de 6,8. Au-dessus du p.c.n, la sépiolite est chargée négativement, ce qui va favoriser les interactions coulombiennes avec les cations présents dans le milieu.

Parmi les quatre solides étudiés, la sépiolite est celui qui permet la rétention la plus efficace pour la majorité des éléments considérés. Ainsi, seul ce solide sera utilisé dans la suite du protocole de sorption. Les ratios de sépiolite optimum pour chaque élément sont déduits des résultats de la Figure 30 (Tableau 23), et seront utilisés dans la suite du protocole de l'USEPA.

élément étudié	ratio solide-solution optimal (g/mL)	% adsorption
Ba²⁺	1:200	26,5
Cd²⁺	1:20000	45,2
Ni²⁺	1:5000	66,9
Pb²⁺	1:5000	66,3
Zn²⁺	1:5000	100,0
As(V)	1:60	29,1
Cr(VI)	1:20	5,7
V(V)	1:1000	25,5

Tableau 23. Ratios solide-solution optimaux pour les différents systèmes sépiolite/ion métallique

1.1.b. Expériences d'adsorption en fonction du temps de contact : détermination du temps d'équilibre

Les tests de sorption en fonction du temps de contact ont été réalisés en utilisant les ratios optimaux du Tableau 23 et les concentrations énumérées dans la partie 1.1.a. Une première expérience a été menée sur une période de 8 jours pour l'ensemble des éléments (Figure 31). Pour les éléments dont la cinétique d'équilibre était inférieure à 24 h, une seconde expérience a été réalisée sur une période allant de 1 heure (pour Ba²⁺, Zn²⁺ et V (V) (Figure 33)) à 25 heures (pour As (V) (Figure 32)).

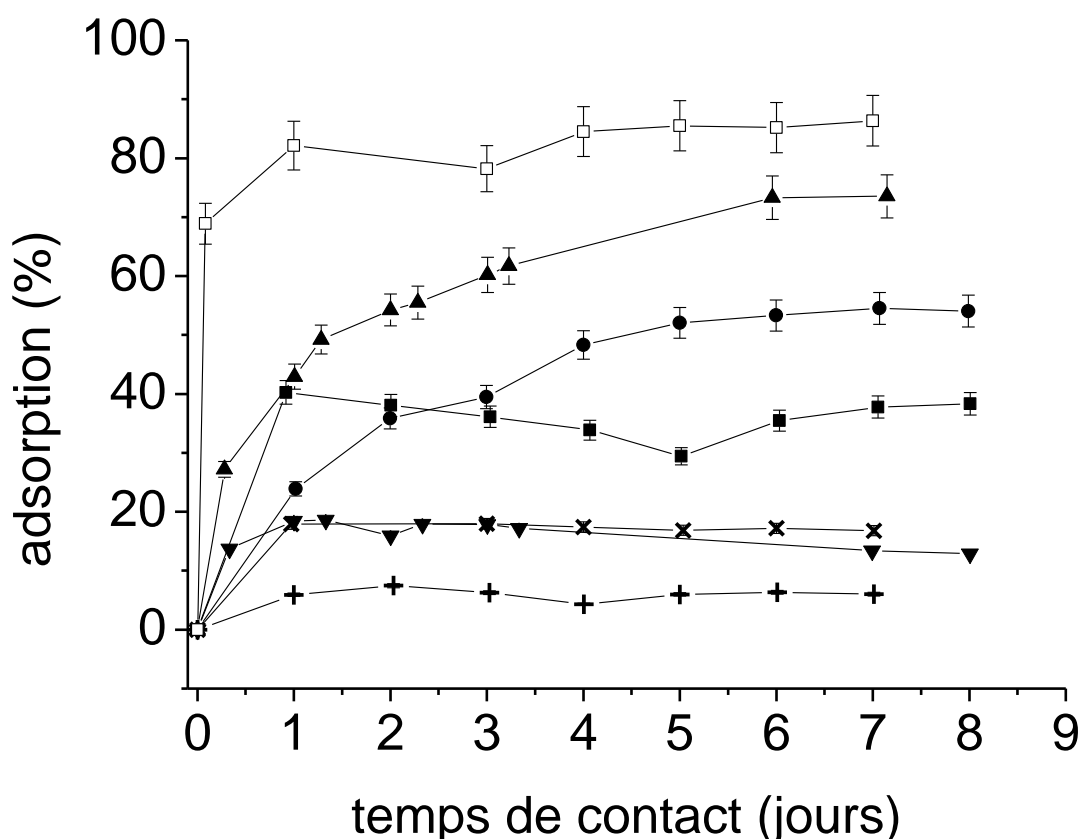


Figure 31. Cinétique d'adsorption du Ba^{2+} (x), Cd^{2+} (●), Ni^{2+} (▲), Pb^{2+} (□), $As(V)$ (▼), $Cr(VI)$ (+) et du $V(V)$ (■) sur la sépiolite sur une durée totale de 8 jours

($[Ba^{2+}] = [Ni^{2+}] = [Cr(VI)] = [As(V)] = 1,7.10^{-6} \text{ mol/L}$; $[V(V)] = 3,4.10^{-6} \text{ mol/L}$;
 $[Cd^{2+}] = [Pb^{2+}] = 1,7.10^{-5} \text{ mol/L}$; $I = 0,01 \text{ mol/L}$; $pH = 7$)

On constate pour l'ensemble des éléments que la concentration adsorbée augmente avec le temps de contact jusqu'à l'obtention d'un palier caractéristique de l'atteinte d'un équilibre. La cinétique d'équilibre varie en fonction de l'élément. La Figure 31 indique que le temps d'équilibre pour l'adsorption du Cd^{2+} et du Ni^{2+} est de 6 jours, alors qu'il est de 6 heures pour l'As (V) (Figure 32) et 5 minutes pour Ba^{2+} et V (V) (Figure 33). Le Zn^{2+} est quant à lui adsorbé avec une cinétique inférieure à 5 minutes (Figure 33).

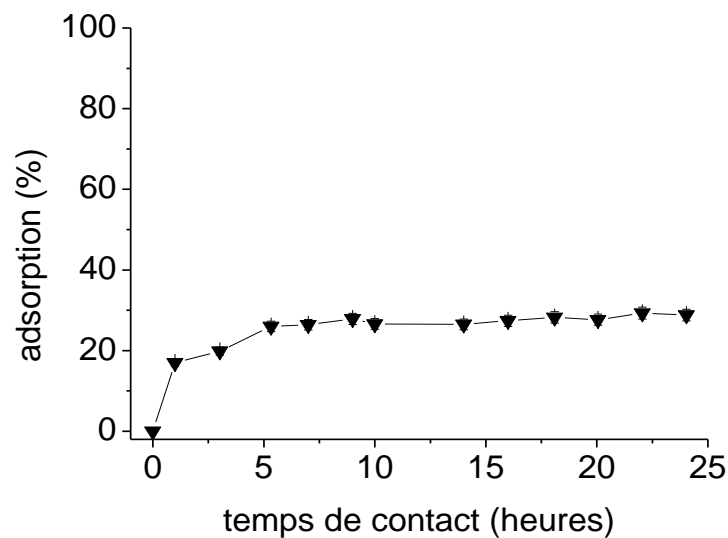


Figure 32. Cinétique d'adsorption de l'As(V) sur la sépiolite sur une durée totale de 24 heures

([As(V)]= $1,7.10^{-6}$ mol/L ; I=0,01mol/L ; pH=7)

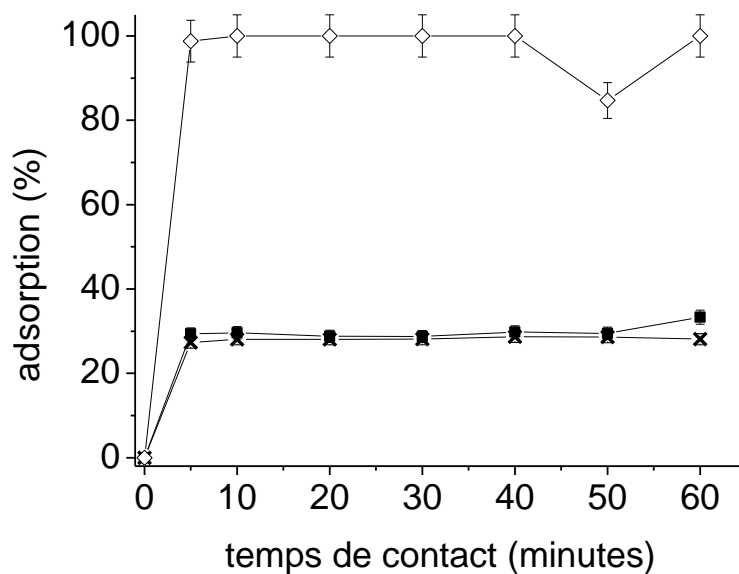


Figure 33. Cinétique d'adsorption du Ba²⁺(×), du Zn²⁺(◇) et du V(V) (■) sur la sépiolite sur une durée totale de 1 heure

([Ba²⁺]=[Zn²⁺]= $1,7.10^{-6}$ mol/L [V(V)]= $3,4.10^{-6}$ mol/L ; I=0,01mol/L ; pH=7)

Le Tableau 24 récapitule les différents temps d'équilibre déterminés aux ratios solide-solution optimaux déterminés précédemment.

élément étudié	ratio solide-solution optimal (g/mL)	temps d'équilibre
Ba²⁺	1:200	< 5 min
Cd²⁺	1:20000	6 jours
Ni²⁺	1:5000	6 jours
Pb²⁺	1:5000	2 heures < t < 24 heures
Zn²⁺	1:5000	< 5 min
As(V)	1:60	6 heures
Cr(VI)	1:20	-
V(V)	1:1000	< 5 min

Tableau 24. Temps d'équilibre pour les différents systèmes sépiolite/ion métallique aux ratios solide-solution optimaux

1.1.c. Construction des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées pour les ratios et les temps d'équilibre optimaux déterminés précédemment, avec des concentrations d'ions métalliques introduites initialement en solution variant pour ces expériences de $8,5 \cdot 10^{-8}$ mol/L à $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L. La Figure 34 représente les isothermes d'adsorption expérimentales de Ba²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, As(V) et V(V) confrontées aux modèles de Henry, de Langmuir et de Freundlich. Les isothermes d'adsorption du Zn²⁺, du Pb²⁺ et du Cr(VI) n'ont pas été réalisées. L'étude de l'isotherme d'adsorption du Cr(VI) est sans intérêt car il est trop faiblement adsorbé à la surface de la sépiolite. Dans le cas de du Zn²⁺ et du Pb²⁺, compte tenu de la très forte adsorption de ces métaux sur la sépiolite, nous nous retrouvons dans des conditions analytiques défavorables, trop proches de la limite de détection analytique de l'instrument de mesure. Le choix de concentrations initiales plus élevées pour ces deux éléments est également limitant car au pH considéré, nous atteignons les limites de solubilité de Pb(OH)₂ et Zn(OH)₂ (respectivement $1,53 \cdot 10^{-7}$ mol/L et $1,96 \cdot 10^{-6}$ mol/L), ce qui ne nous permet plus de faire la distinction entre le phénomène d'adsorption et le phénomène de précipitation.

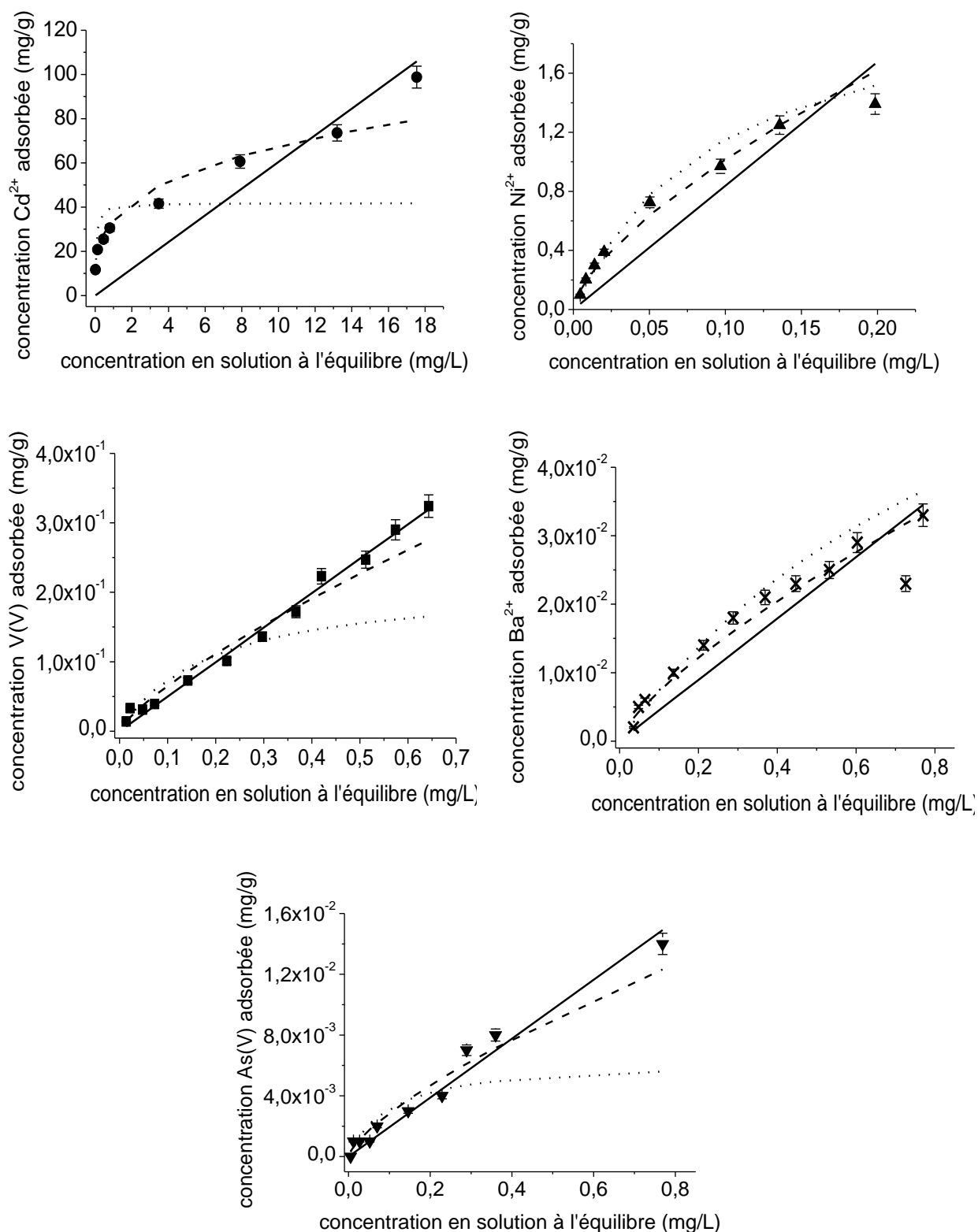


Figure 34. Adsorption du Cd^{2+} (●), Ni^{2+} (▲), Ba^{2+} (×), V(V) (■) et de l' As(V) (▼) sur la sépiolite en fonction de la concentration en solution et modélisation des isothermes d'adsorption selon Freundlich (— — —), Langmuir (.....) et Henry (——)

($[\text{Cd}^{2+}] = [\text{Ni}^{2+}] = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{V(V)}] = [\text{As(V)}] = 8,5.10^{-8} \text{ mol/L}$ à $1,7.10^{-5} \text{ mol/L}$; $I = 0,01 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 7$)

Ces expériences d'adsorption en fonction de la concentration nous ont permis de mettre en évidence des comportements d'adsorption différents en fonction des systèmes. Néanmoins on constate qu'à l'exception du V(V) dont les résultats d'adsorption donnent un meilleur ajustement avec le modèle linéaire (Henry), on observe certaines similitudes pour les autres éléments. En effet, le Ni^{2+} , le Ba^{2+} et l'As(V) présentent tous une meilleure corrélation avec le modèle de Langmuir aux faibles concentrations puis avec le modèle de Freundlich lorsqu'on augmente la concentration en solution. Ce comportement peut être imputé au fait que les faibles concentrations ne permettent pas de saturer la surface de l'adsorbant. Le Cd^{2+} quant à lui présente un comportement plus proche du modèle de Freundlich, ce qui peut s'expliquer par le fait que les expériences d'adsorption ont été réalisées à de plus fortes concentrations afin de pallier les problèmes de détection analytique.

Les valeurs des constantes associées aux modèles de Henry, Freundlich et Langmuir pour chacun des systèmes étudiés précédemment sont présentées dans le Tableau 25.

élément	modèle de Henry		modèle de Freundlich			modèle de Langmuir		
	K_d (L/g)	R^2	K_F	n	R^2	K_L (L/mg)	M (mg/g)	R^2
Cd^{2+}	6,04	0,62	34,67	3,45	0,97	19,92	41,84	0,81
Ni^{2+}	8,38	0,82	4,79	1,49	0,98	10,62	2,24	0,99
Ba^{2+}	0,05	0,81	0,04	1,35	0,96	0,94	0,09	0,94
V(V)	0,50	0,99	0,39	1,29	0,96	5,28	0,21	0,91
As(V)	0,02	0,96	0,02	1,39	0,98	9,99	0,01	0,98

Tableau 25. Valeurs des constantes associées aux modèles de Henry, Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du Cd^{2+} , Ni^{2+} , Ba^{2+} , V(V) et As(V) sur la sépiolite

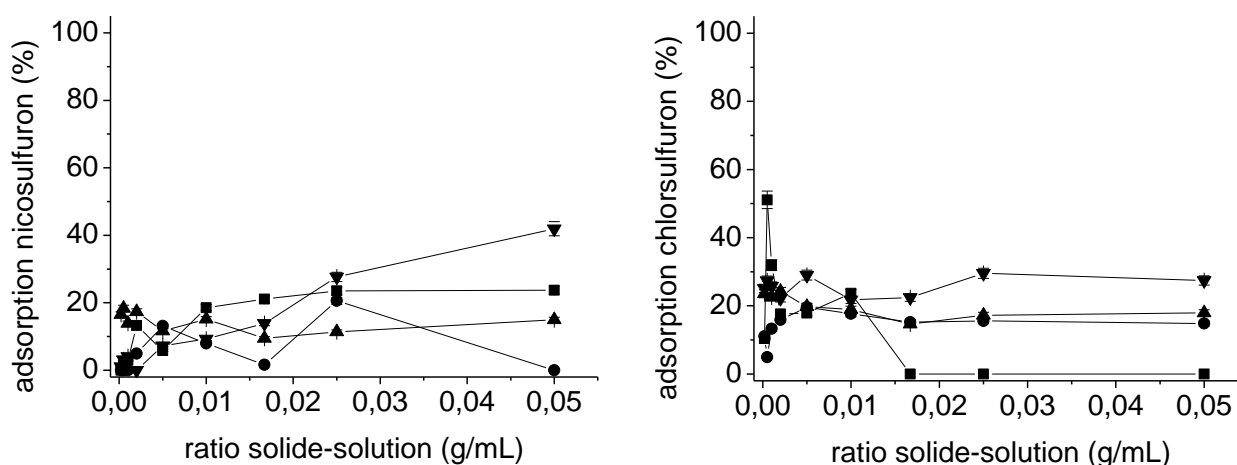
Afin de comparer l'affinité de la sépiolite pour les différents éléments, nous nous intéresserons particulièrement à quatre de ces constantes : le K_d , le K_F , le K_L et M . Ces constantes vont nous permettre de classer les différents éléments par efficacité d'adsorption. En effet, plus le système présente des constantes élevées, plus l'adsorption de l'élément va être favorisée par rapport aux autres. Les modèles de Henry et de Langmuir nous permettent d'établir un classement relativement proche puisqu'on peut ainsi classer l'efficacité d'adsorption de la sépiolite pour les différents métaux dans l'ordre suivant : $\text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{V(V)} > \text{Ba}^{2+} > \text{As(V)}$ si on se base sur le K_d ou dans l'ordre $\text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{V(V)} > \text{Ba}^{2+} > \text{As(V)}$ si on se base sur le K_F , ce dernier étant par ailleurs confirmé par les valeurs de M obtenues via le modèle de Langmuir. Cependant l'utilisation du K_L comme base de

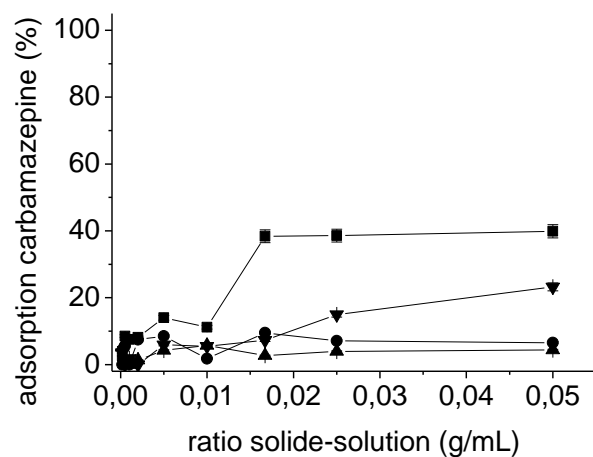
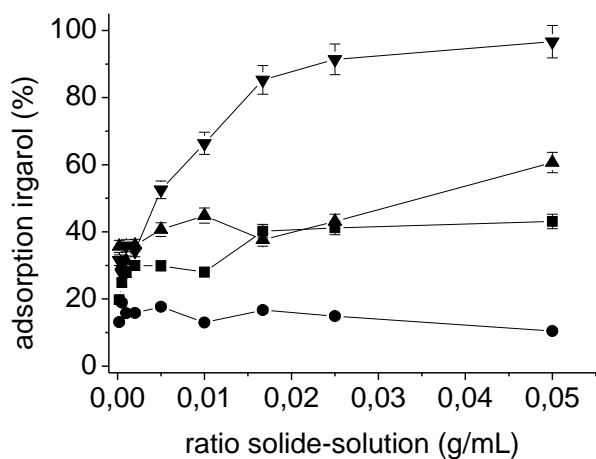
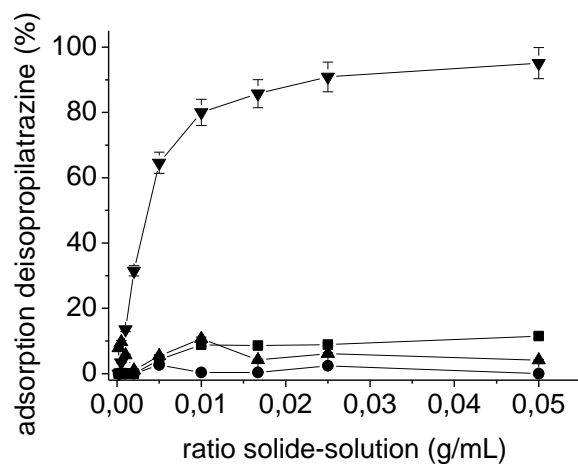
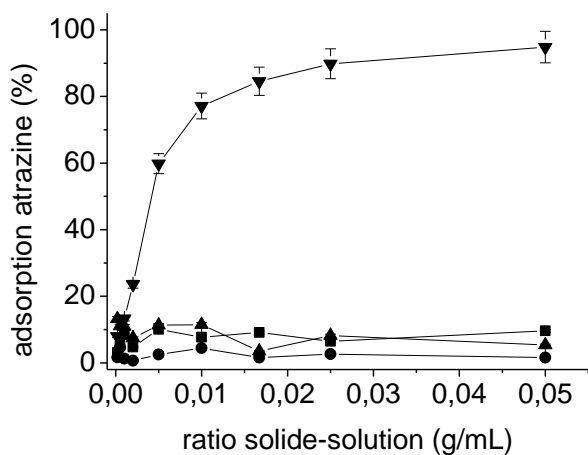
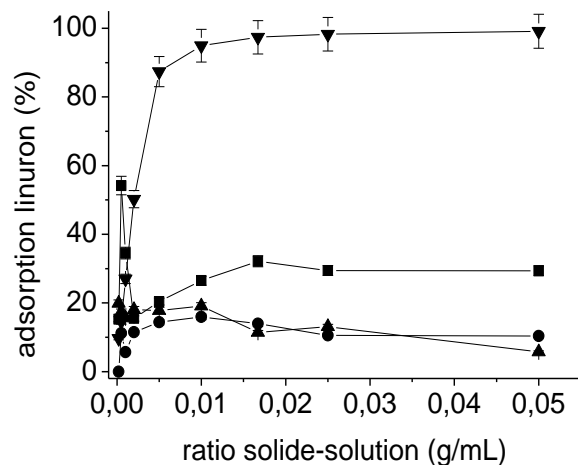
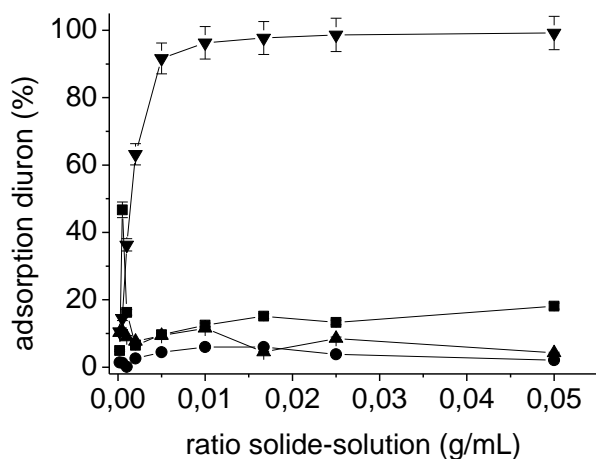
classement conduit à une divergence dans la position de l'As(V) puisqu'on obtient l'ordre suivant : $\text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{As(V)} > \text{V(V)} > \text{Ba}^{2+}$. Ainsi on constate que quelle que soit la modélisation utilisée, le classement des systèmes en fonction de l'efficacité d'adsorption est sensiblement le même.

1.2. Les pesticides et les médicaments

1.2.a. Expériences d'adsorption en fonction du ratio solide-solution : sélection de l'adsorbant le plus efficace et détermination du ratio solide-solution optimal

Les expériences d'adsorption en fonction du ratio solide-solution ont été réalisées à partir d'une solution complexe constituée d'un mélange des 11 pesticides et médicaments sélectionnés pour ce projet. Pour ne pas favoriser l'adsorption préférentielle d'un composé par rapport aux autres, les molécules ont toutes été introduites à la même concentration $C_0 = 10 \mu\text{g/L}$. La Figure 35 représente les courbes d'adsorption des 7 pesticides et 4 médicaments sur la clinoptilolite, la mordénite, la chabazite et la sépiolite au bout de 24 h en fonction du ratio solide-solution.





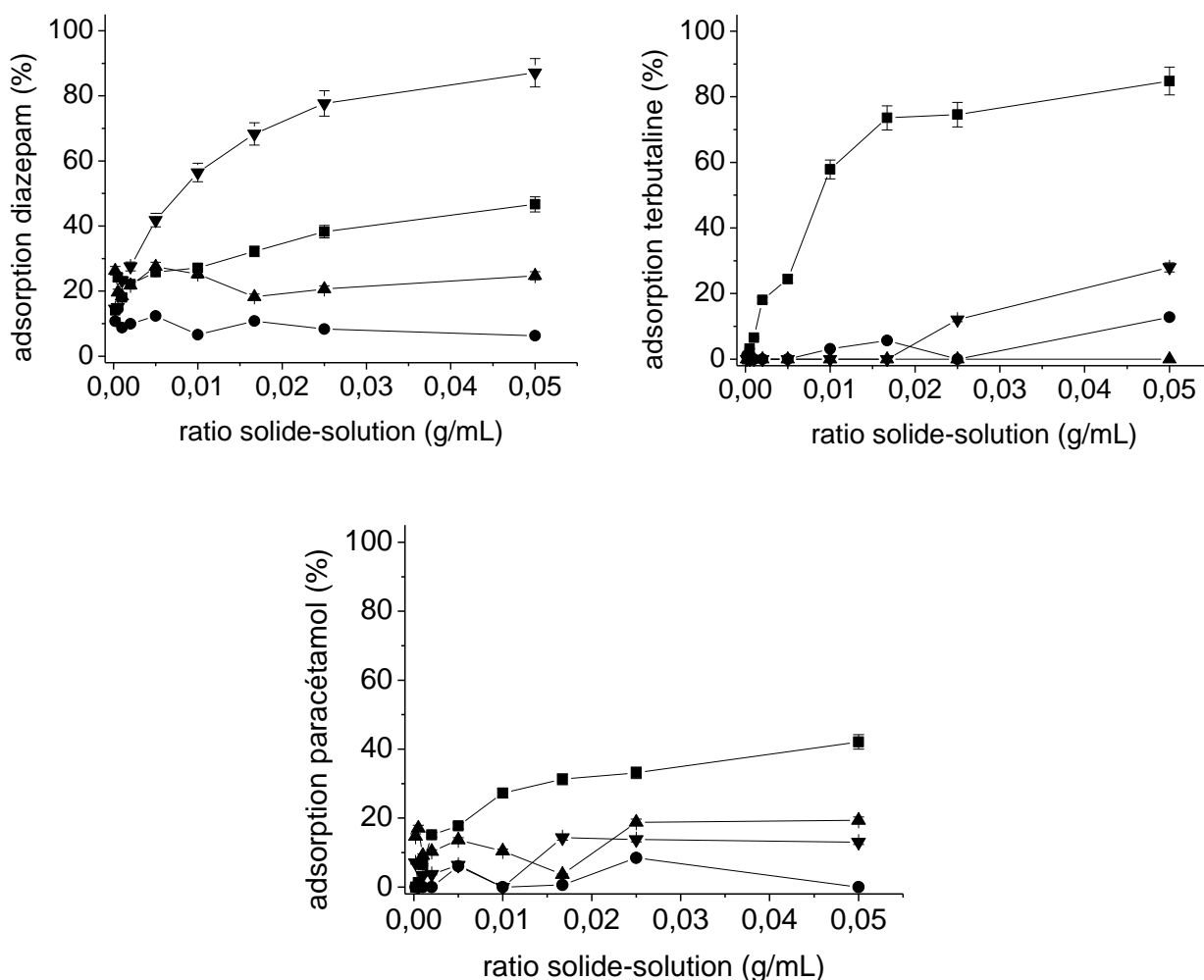


Figure 35. Adsorption des pesticides et des médicaments en fonction du ratio solide-solution sur la clinoptilolite (■), la mordénite (●), la chabazite (▲) et la sépiolite (▼)

($C_0 = 10 \mu\text{g/L}$; ratio solide-solution = 1:5000 à 1:20; $I = 0,01 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 7$; temps de contact = 24h)

On constate que sur les quatre solides testés, seules la sépiolite et la clinoptilolite se démarquent par leur efficacité d'adsorption vis-à-vis des différents pesticides et médicaments étudiés. En effet la sépiolite permet d'adsorber très efficacement 5 des 7 pesticides étudiés : le diuron, le linuron, la déisopropylatrazine, l'atrazine et l'irgarol ainsi qu'un des 4 médicaments : le diazépam. La clinoptilolite, quant à elle, semble être la plus efficace pour adsorber les 3 autres médicaments : la carbamazépine, le paracétamol et la terbutaline. On observe néanmoins les limites de ce solide en termes d'efficacité d'adsorption puisque même au ratio solide-solution le plus important (1:20 g/mL), seul 40 % de la carbamazépine et du paracétamol sont adsorbés. Enfin sur les 4 solides testés, aucun ne permet l'adsorption du nicosulfuron et du chlorsulfuron.

Afin d'expliquer l'adsorption préférentielle de certains composés par rapport aux autres, les molécules ont été modélisées grâce au logiciel GDIS. Le Tableau 26 reprend les caractéristiques structurales des composés pharmaceutiques et des pesticides étudiés. On constate alors que le chlorsulfuron et le nicosulfuron présentent tous les deux des tailles de l'ordre de 13 Å, bien supérieures à la dimension des canaux qui forment la structure des zéolites et de la sépiolite utilisés, ce qui pourrait expliquer la mauvaise adsorption de ces molécules sur nos solides. Néanmoins la taille des molécules n'est pas le seul facteur à considérer dans les phénomènes d'adsorption, comme le démontre le paracétamol qui est le plus petit des composés étudiés et qui est aussi le composé le moins efficacement adsorbé. La structure des molécules est un autre point important dont il faut tenir compte. En effet, certains groupements fonctionnels vont favoriser les interactions avec la phase solide alors que d'autres groupements seront plutôt défavorables. Ainsi, en se basant sur leurs structures (Tableau 26), les composés ont été regroupés en différentes familles ; le nicosulfuron et le chlorsulfuron, le diuron et le linuron qui ne diffèrent que d'un atome d'oxygène et enfin l'atrazine, la deisopropylatrazine et l'irgarol qui appartiennent à la famille des triazines. La Figure 36 reprend le pourcentage d'adsorption des différents composés sur la sépiolite en fonction du ratio solide-solution. On constate que les différents composés d'une même famille présentent une adsorption similaire en fonction du ratio. D'autre part, au sein d'une même famille, on observe un phénomène récurant ; plus le composé est petit, plus son adsorption est efficace.

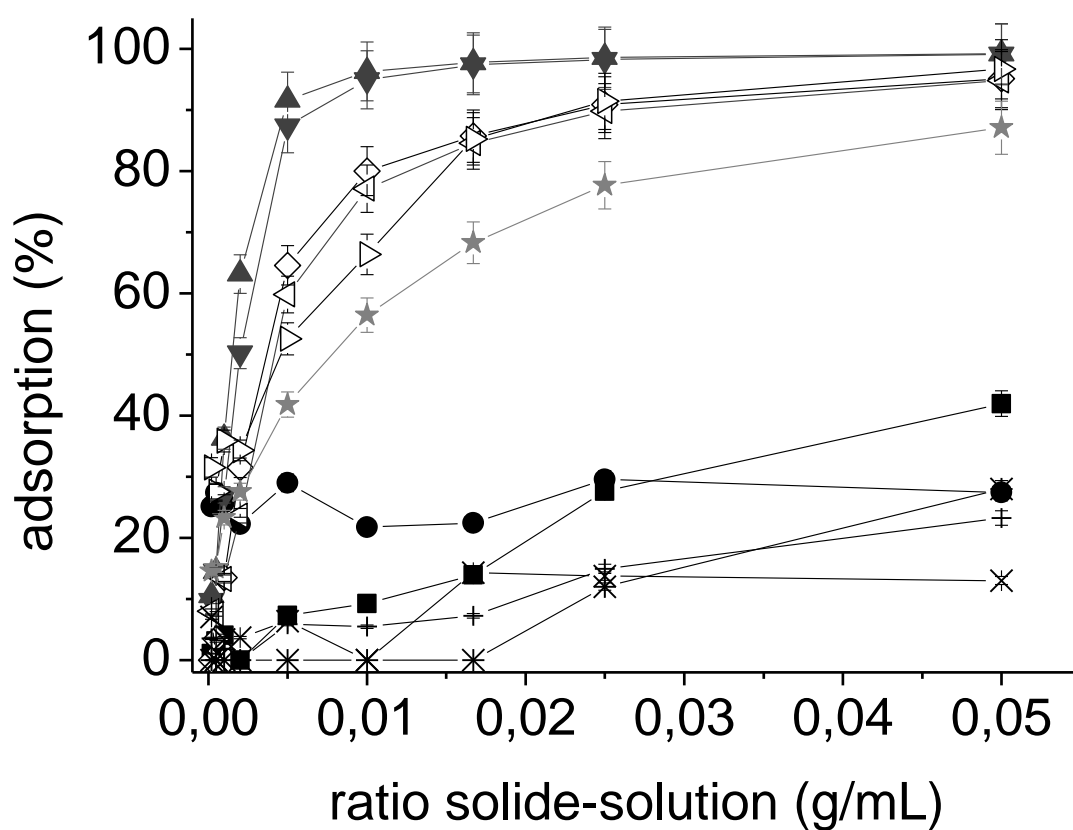
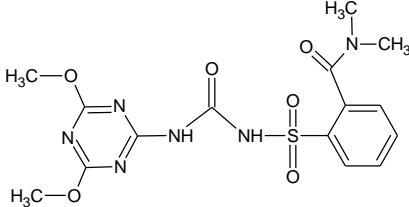
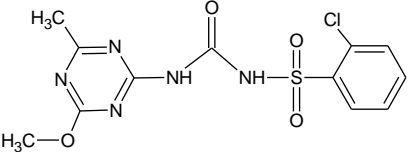
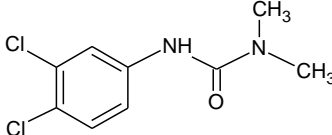
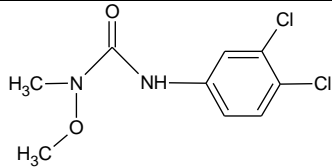
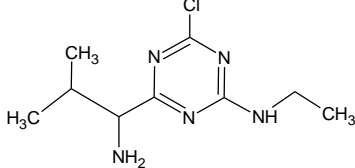
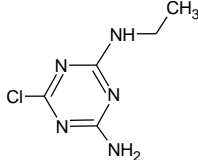


Figure 36. Adsorption du nicosulfuron (■), du chlorsulfuron (●), du diuron (▲), du linuron (▼), de la déisopropylatrazine (◇), de l'atrazine (◁), de l'iragrol (▷), de la carbamazépine (+), du diazépam (★), du paracétamol (×) et de la terbutaline (*) en fonction du ratio solide-solution sur la sépiolite

($C_0 = 10 \mu\text{g/L}$; ratio solide-solution = 1:5000 à 1:20; $I = 0,01 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 7$; temps de contact = 24h)

composé	formule moléculaire	formule structurale	poids moléculaire (g/mol)	taille des molécules (Å)
nicosulfuron	$C_{15}H_{18}N_6O_6S$		410,41	13,3×8,7×6,0
chlorsulfuron	$C_{12}H_{12}ClN_5O_4S$		357.77	13,5×7,1×2,4
diuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$		233.10	8,3×5,0×0 (molécule plane)
linuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$		249.09	9,1×5,6×4,0
atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$		215.68	8,4×8,2×3,7
deisopropylatrazine	$C_5H_8ClN_5$		173.60	9,0×4,5×1,8

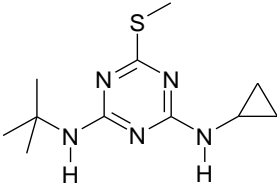
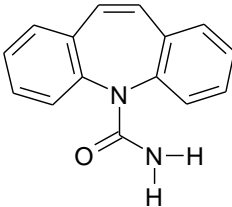
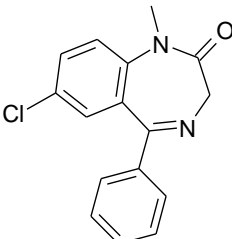
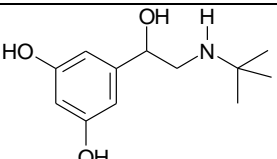
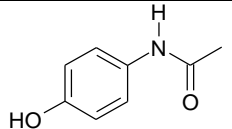
irgarol	$C_{11}H_{19}N_5S$		253.37	9,8×6,5×4,4
carbamazépine	$C_{15}H_{12}N_2O$		236.27	9,2×5,5×5,5
diazépam	$C_{16}H_{13}ClN_2O$		284.74	9,7×8,0×5,0
terbutaline	$C_{12}H_{19}NO_3$		225.28	10,2×5,7×4,4
paracétamol	$C_8H_9NO_2$		151.16	8,0×5,0×1,8

Tableau 26. Caractéristiques chimiques des composés pharmaceutiques et des pesticides étudiés

Ainsi seules la clinoptilolite et la sépiolite ont été sélectionnées pour réaliser l'étape suivante du protocole de l'USEPA ; la cinétique d'adsorption. Cette expérience étant également réalisée à partir d'un mélange des différents composés, nous avons sélectionné un ratio solide-solution présentant un bon compromis en termes de pourcentage d'adsorption vis-à-vis des différentes molécules. Ainsi un ratio de 1:200 a été sélectionné pour la clinoptilolite et un ratio de 1:500 pour la sépiolite. Le Tableau 27 reprend les pourcentages d'adsorption mesurés au ratio 1:200 pour la clinoptilolite et les pourcentages mesurés au ratio 1:500 pour la sépiolite.

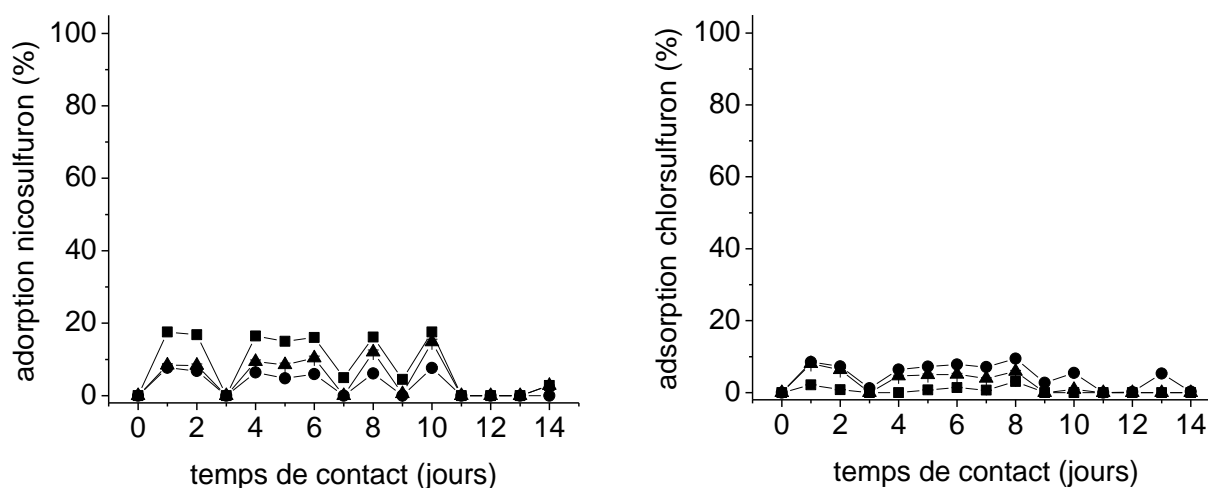
molécule étudiée	% adsorption sur la clinoptilolite au ratio 1:200	% adsorption sur la sépiolite au ratio 1:500
nicosulfuron	5,9	0,0
chlorsulfuron	17,9	22,3
diuron	9,6	63,2
linuron	20,4	50,2
atrazine	10,1	23,6
déisopropylatrazine	4,2	31,5
irgarol	29,9	34,3
carmabazépine	14,0	0,0
diazépam	25,9	27,6
paracétamol	17,7	3,7
terbutaline	24,4	0,0

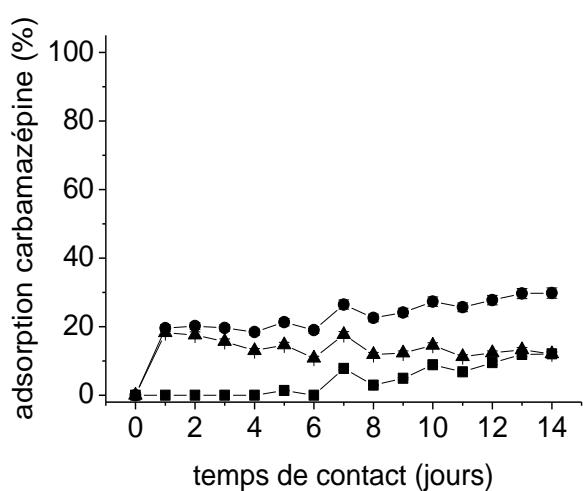
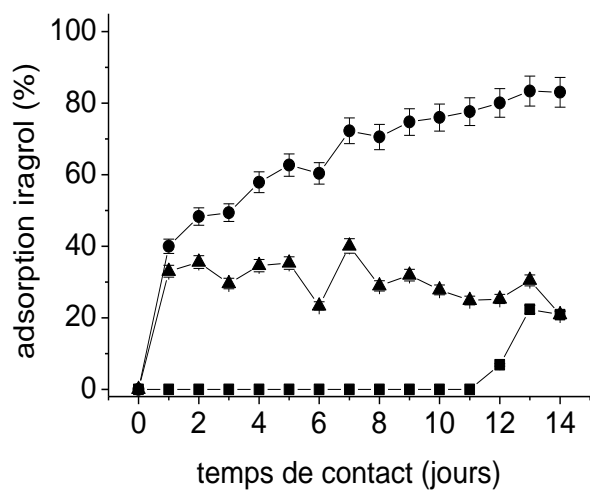
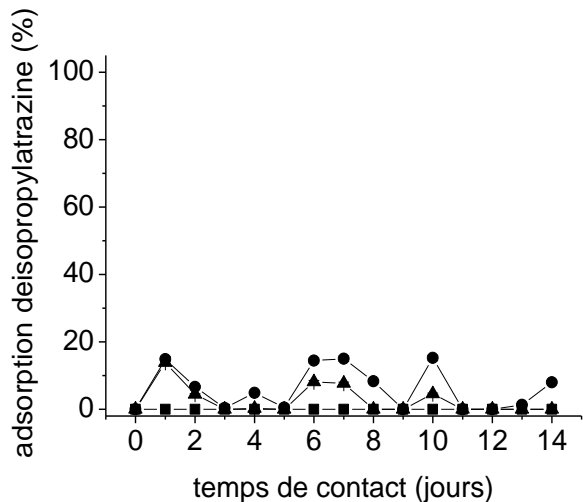
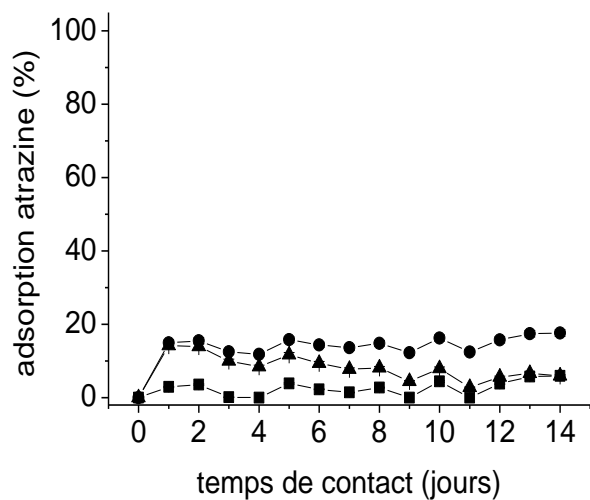
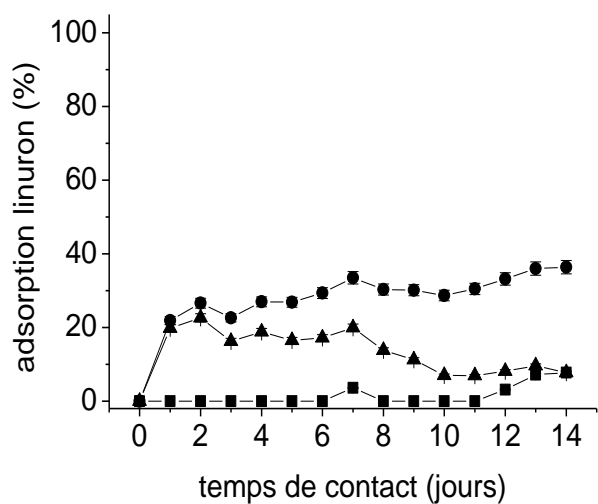
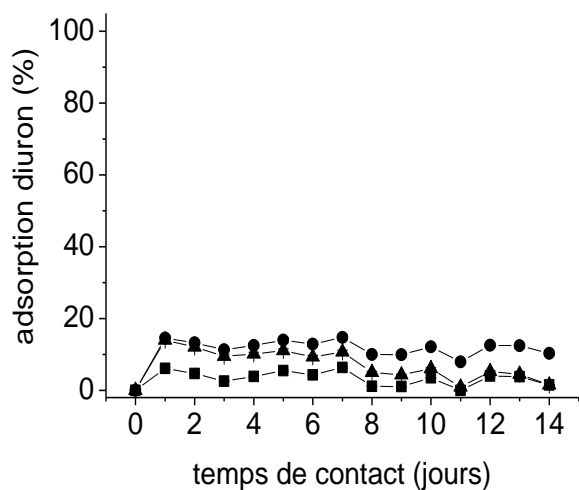
Tableau 27. Pourcentages d'adsorption mesurés pour la clinoptilolite au ratio 1:200 et pour la sépiolite au ratio 1:500

1.2.b. Expériences d'adsorption en fonction du temps de contact : détermination du temps d'équilibre

Comme pour les expériences d'adsorption en fonction du ratio solide-solution, une solution complexe constituée des 11 pesticides et médicaments étudiés a été utilisée afin de réaliser les expériences d'adsorption en fonction du temps de contact. Pour cette expérience, deux solides ont été sélectionnés lors de la première partie du protocole de l'USEPA ; la clinoptilolite au ratio 1:200 et la sépiolite au ratio 1:500. Une durée totale de 14 jours avec un prélèvement toutes les 24 h a été choisie afin de suivre la cinétique d'adsorption des pesticides et des médicaments. La Figure 37 représente l'adsorption des pesticides et des médicaments en

fonction du temps de contact sur la clinoptilolite au ratio solide-solution 1:200 et la Figure 38 représente l'adsorption de ces mêmes composés sur la sépiolite au ratio 1:500. Les cinétiques d'adsorption ont été modélisées en utilisant différentes concentrations de référence (C_0). Les courbes (●) correspondent au pourcentage d'adsorption obtenu si on se base sur le C_0 calculé d'après la concentration théorique de la solution mère. Les courbes (■) sont obtenues en utilisant un C_0 recalculé en se basant sur la concentration mesurée dans le tube de référence (ne contenant que de la solution contaminée) exposé aux mêmes conditions que les autres échantillons durant 14 jours. Pour certains composés (linuron, iragrol, carbamazépine, diazépam), on observe un grand écart entre ces deux courbes (40% dans le cas du diazépam). On peut attribuer cet écart à la différence de concentration entre la concentration introduite dans le tube initialement et celle mesurée au bout de 14 jours d'agitation. Cette diminution de la concentration peut s'expliquer par une dégradation du composé dans les conditions expérimentales (lumière, eau, température ambiante, ...) ou par une adsorption du composé sur les parois du tube d'agitation. Aussi les concentrations théoriquement présentes dans chacun des tubes ont été recalculées en tenant compte de la dégradation potentielle des composés en fonction du temps. Pour ce faire, nous avons utilisé une cinétique d'ordre 1, qui est la plus couramment utilisée dans les études sur la dégradation des composés pharmaceutiques et des pesticides. Les courbes (▲) représentent le pourcentage d'adsorption obtenu en utilisant un C_0 recalculé selon une cinétique de dégradation d'ordres 1.





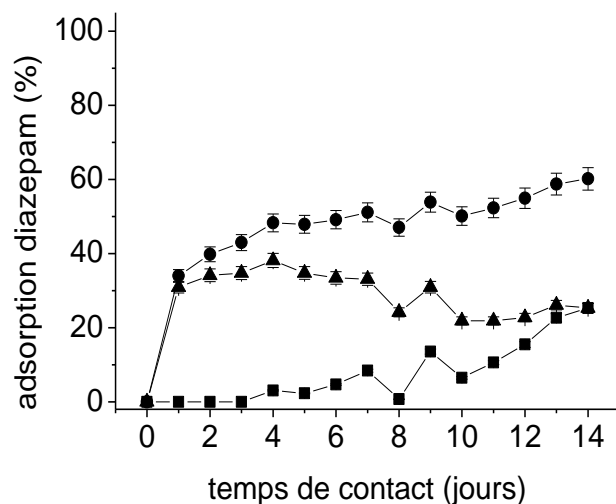
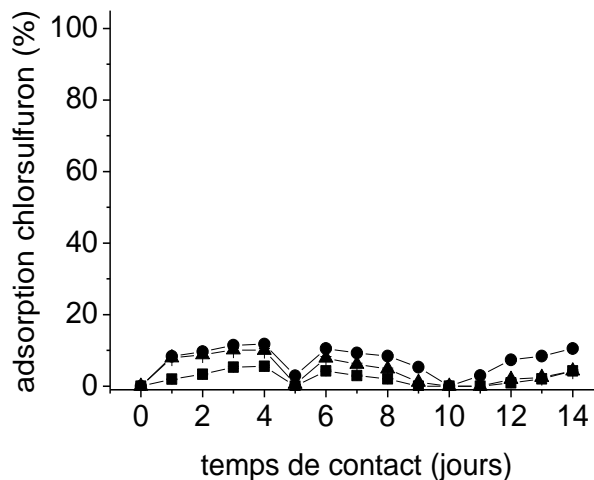
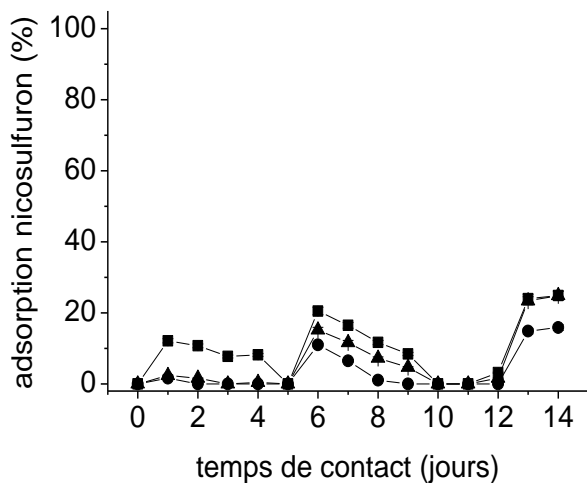
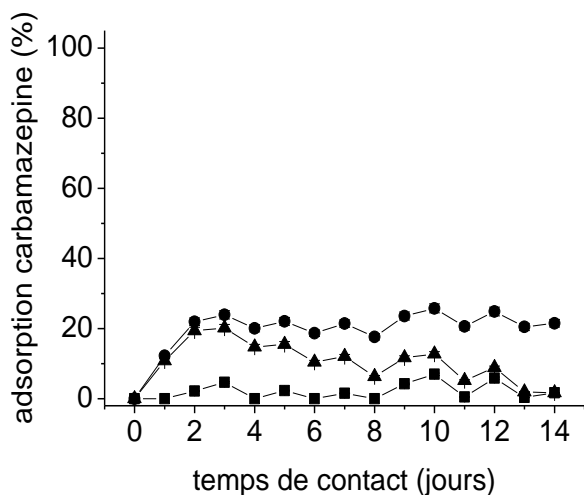
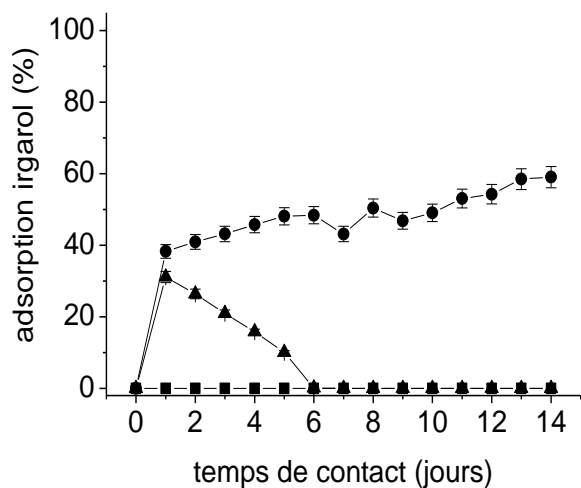
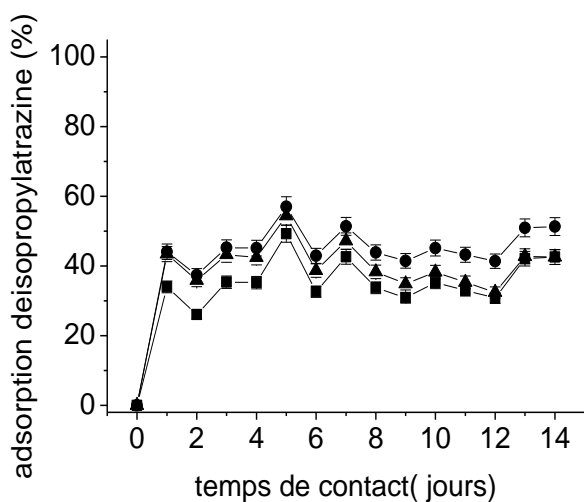
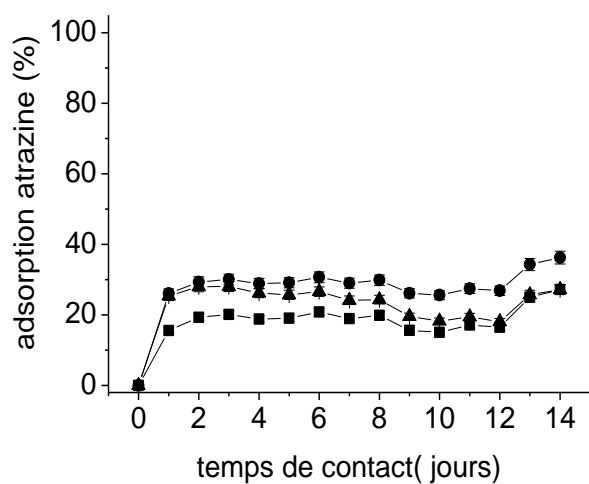
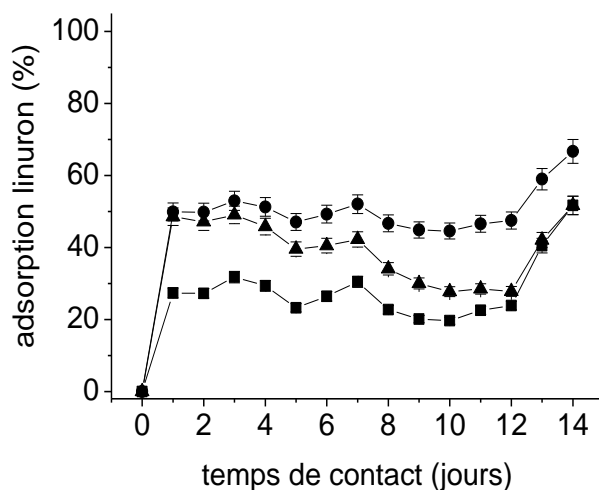
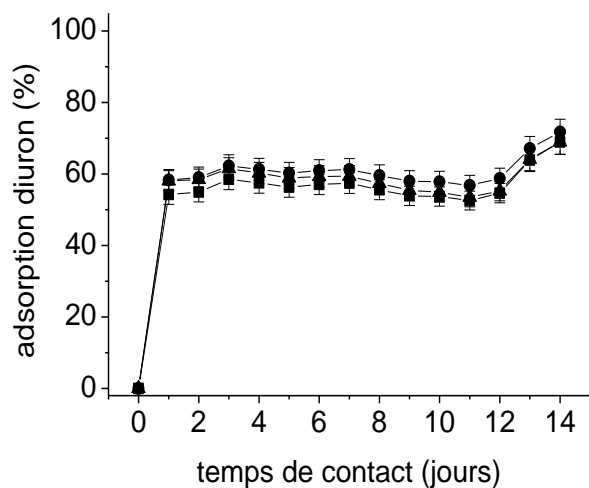


Figure 37. Cinétique d'adsorption des pesticides et des médicaments sur la clinoptilolite en tenant compte des concentrations introduites théoriquement (●), de la dégradation des composés selon une cinétique d'ordre 1 (▲), de la concentration réellement mesurée dans l'échantillon de référence au bout de 14 jours d'agitation (■)

($C_0 = 10 \mu\text{g/L}$; ratio solide-solution = 1:200 ; $I = 0,01 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 7$;
temps de contact = 1 à 14 jours)





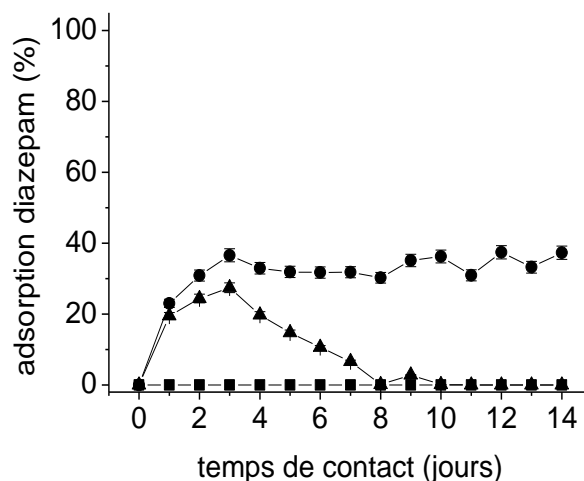


Figure 38. Cinétique d'adsorption des pesticides et des médicaments sur la sépiolite en tenant compte des concentrations introduit théoriquement (●), de la dégradation des composés selon une cinétique d'ordre I (▲), de la concentration réellement mesurée dans l'échantillon de référence (■)

($C_0 = 10 \mu\text{g/L}$; ratio solide-solution = 1:500 ; $I = 0,01 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 7$;
temps de contact = 1 à 14 jours)

Ainsi pour le nicosulfuron, le chlorsulfuron, le diuron, l'atrazine, la désisopropylatrazine et la carbamazépine, qui présentent 3 modèles de cinétique très proches les uns des autres, le choix de la représentation n'a pas d'influence sur la détermination du temps d'équilibre. Pour les autres composés ; le linuron, l'irgarol et le diazépam, on se basera plutôt sur les courbes obtenues en tenant compte des concentrations introduites théoriquement dans l'échantillon.

La Figure 37 montre que dans le cas de la clinoptilolite, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 24h dans la plupart des systèmes étudiés à l'exception du linuron et de l'irgarol qui nécessitent respectivement 7 et 13 jours ainsi que du diazépam, pour lequel l'équilibre ne semble toujours pas atteint au bout des 15 jours d'agitation. La Figure 38 montre que sur la sépiolite, l'équilibre est atteint au bout de 24 h pour la quasi totalité des systèmes, même pour le linuron et le diazépam qui atteignent leur équilibre en 24 et 48 h respectivement. Seul l'irgarol nécessite une fois encore 13 jours pour atteindre l'équilibre. Le Tableau 28 reprend les temps d'équilibre pour chacun des systèmes étudiés.

molécule étudiée	temps d'équilibre sur la clinoptilolite au ratio 1:200	temps d'équilibre sur la sépiolite au ratio 1:500
nicosulfuron	< 24 h	< 24 h
chlorsulfuron	< 24 h	< 24 h
diuron	< 24 h	< 24 h
linuron	7 jours	< 24 h
atrazine	< 24 h	< 24 h
déisopropylatrazine	< 24 h	< 24 h
irgarol	13 jours	13 jours
carbamazépine	< 24 h	2 jours
diazépam	> 15 jours	2 jours

Tableau 28. Temps d'équilibre pour les différents systèmes clinoptilolite/pesticides-médicaments et sépiolite/pesticides-médicaments aux ratios solide-solution optimaux

Etant donné que l'équilibre est atteint en moins de 24 h dans la plupart des systèmes, il est possible d'utiliser les résultats des tests de sorption en fonction du ratio sur 24 h afin d'établir les isothermes d'adsorption.

1.2.c. Construction des isothermes d'adsorption

A partir des résultats obtenus au cours de l'expérience de sorption en fonction du ratio solide-solution, nous avons réalisé les isothermes d'adsorption pour les systèmes présentant une adsorption efficace des pesticides et des médicaments étudiés. Ainsi les isothermes d'adsorption du diuron, du linuron, de l'atrazine, de la déisopropylatrazine (DIA), de l'irgarol, et du diazépam ont été réalisées sur la sépiolite (Figure 39) tandis que les isothermes d'adsorption de la carbamazépine, du paracétamol et de la terbutaline ont été réalisées sur la clinoptilolite (Figure 40). Le nicosulfuron et le chlorsulfuron n'étant pas efficacement adsorbés par la clinoptilolite et la sépiolite, les isothermes d'adsorption n'ont pas été réalisées pour ces deux composés.

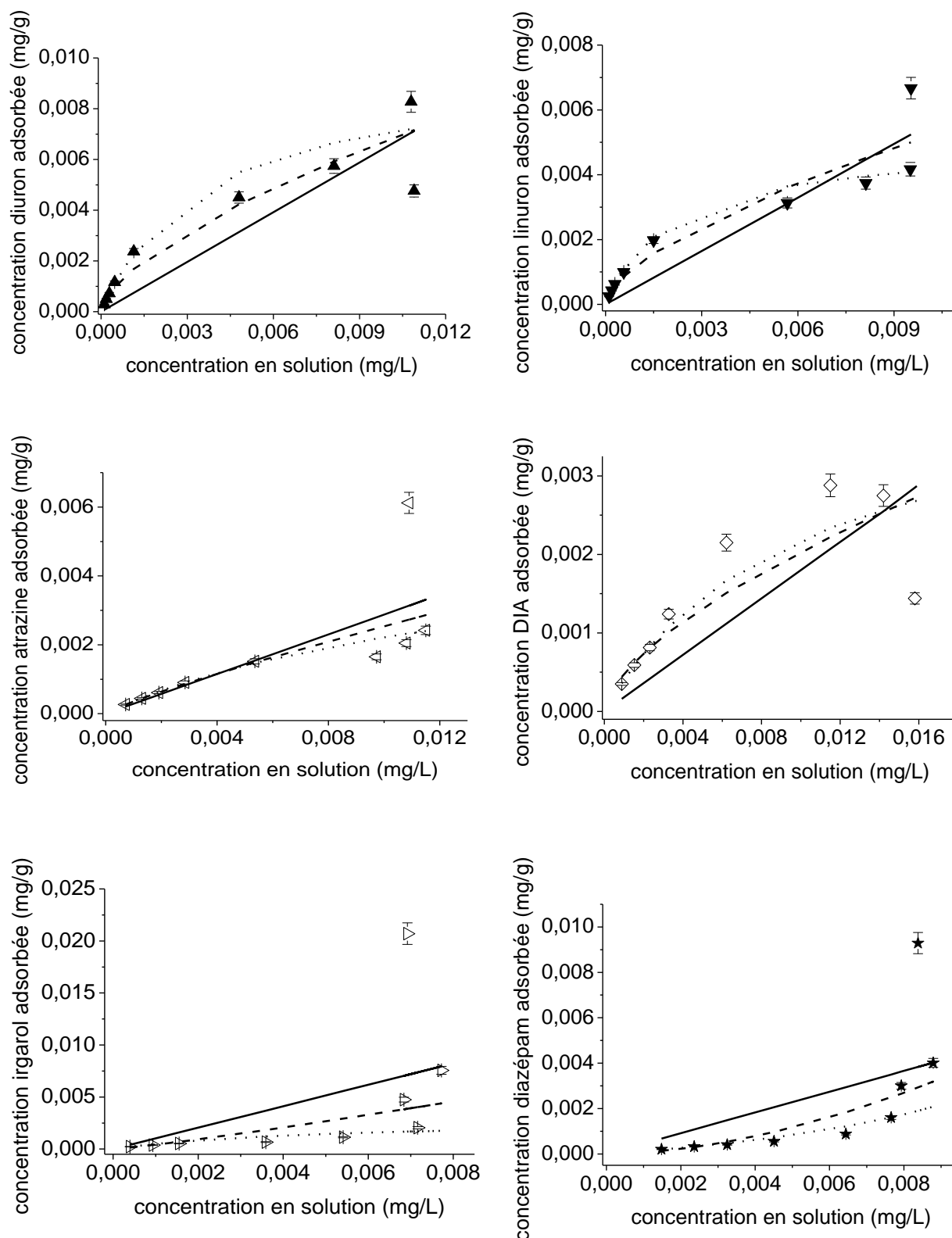


Figure 39. Isothermes d'adsorption du diuron (▲), du linuron (▼), de l'atrazine (◁), de la déisopropylatrazine (◇), de l'irgarol (▷) et du diazépam (★) sur la sépiolite selon Freundlich (— — —), Langmuir (.....) et Henry (————)

($C_0 = 10 \mu\text{g/L}$; ratio solide-solution = 1:20 à 1:5000 ; $I = 0,01 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 7$; temps de contact = 24 h)

On constate d'après ces courbes que tous ces composés présentent une meilleure corrélation avec le modèle de Langmuir. Cette observation est confirmée pour le diuron, le linuron, l'atrazine, la déisopropylatrazine et l'irgarol par les coefficients de détermination présentés dans le Tableau 29. Ce tableau reprend les différentes constantes liées aux modèles de Henry, Freundlich et Langmuir pour les systèmes considérés dans la Figure 39. Cependant si graphiquement le diazépam semble présenter un comportement très proche du modèle de Langmuir, les constantes correspondant à ce modèle n'ont pu être déterminées.

composé	modèle de Henry		modèle de Freundlich			modèle de Langmuir		
	K_d (L/g)	R^2	K_f	n	R^2	K_L (L/mg)	M (mg/g)	R^2
diuron	0,65	0,80	$1,29.10^{-1}$	1,56	0,96	278,18	$9,61.10^{-3}$	0,99
linuron	0,55	0,84	$9,08.10^{-2}$	1,61	0,97	480,89	$4,98.10^{-3}$	1,00
atrazine	0,29	0,52	$1,29.10^{-1}$	1,17	0,87	73,53	$5,23.10^{-3}$	0,99
déisopropylatrazine	0,18	0,32	$3,75.10^{-2}$	1,58	0,82	100,34	$4,36.10^{-3}$	0,97
irgarol	1,03	0,30	$1,17.10^0$	0,87	0,68	209,16	$2,84.10^{-3}$	0,90
diazépam	0,46	0,39	$1,55.10^1$	0,56	0,80	-	-	-

Tableau 29. Valeurs des constantes associées aux modèles de Henry, Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du diuron, du linuron, de l'atrazine, de la déisopropylatrazine de l'irgarol et du diazépam sur la sépiolite

La Figure 40 montre que comme pour le diuron, le linuron, la déisopropylatrazine, l'atrazine, et l'irgarol sur la sépiolite, l'adsorption de la terbutaline sur la clinoptilolite présente une meilleure corrélation avec le modèle de Langmuir, ce qui n'est pas le cas de la carbamazépine et du paracétamol. En effet, bien que les courbes d'adsorption en fonction du ratio solide:solution (Figure 35) ont montré que la clinoptilolite pouvait adsorber jusqu'à 40% de la carbamazépine et du paracétamol au ratio 1:20, l'adsorption de ces deux composés sur la clinoptilolite reste compliquée à interpréter. Comme le montrent les isothermes d'adsorption (Figure 40) et les coefficients de détermination (Tableau 30) l'adsorption de la carbamazépine et du paracétamol ne présente aucune corrélation avec les modèles traditionnels (Henry, Freundlich et Langmuir).

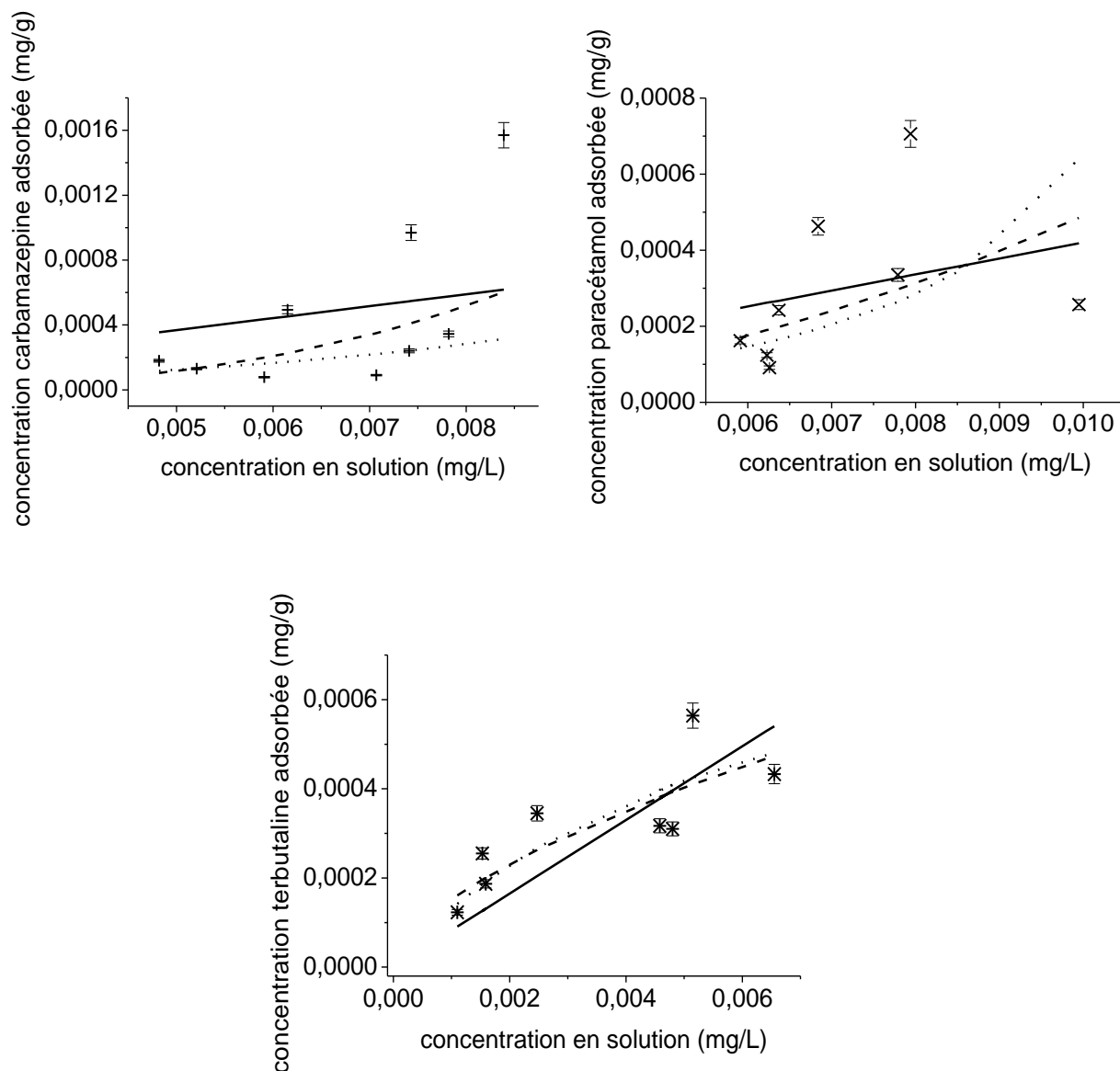


Figure 40. Isothermes d'adsorption de la carbamazépine (+), du paracétamol (x) et de la terbutaline (*) sur la clinoptilolite selon Freundlich (---), Langmuir (.....) et Henry (—)

$C_0 = 10 \mu\text{g/L}$; ratio solide-solution = 1:20 à 1:5000 ; $I = 0,01 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 7$;
temps de contact = 24 h)

composé	modèle de Henry		modèle de Freundlich			modèle de Langmuir		
	K_d (L/g)	R^2	K_f	n	R^2	K_L (L/mg)	M (mg/g)	R^2
carbamazépine	0,07	0,19	$2,30 \cdot 10^3$	0,32	0,34	-66,15	$-2,52 \cdot 10^{-4}$	0,18
paracétamol	0,04	0,14	$5,10 \cdot 10^0$	0,50	0,27	-80,81	$-1,56 \cdot 10^{-4}$	0,33
terbutaline	0,08	0,38	$9,95 \cdot 10^{-3}$	1,65	0,74	163,78	$9,29 \cdot 10^{-4}$	0,81

Tableau 30. Valeurs des constantes associées aux modèles de Henry, Freundlich et Langmuir pour l'adsorption de la carbamazépine, du paracétamol et de la terbutaline sur la clinoptilolite

1.3. Les HAP

1.3.a. Cinétique de dégradation des HAP

Si la nature hydrophobe des HAP constitue un avantage pour leur adsorption sur les phases solides, elle peut aussi s'avérer problématique. En effet, les molécules ont également tendance à s'adsorber sur les parois des tubes en pyrex (Qian et al., 2011). D'autre part, les HAP sont photosensibles. Enfin, les plus légers d'entre eux, tels que le naphthalène ou le phénanthrène sont en plus très volatils. Il est donc particulièrement difficile d'obtenir une solution de concentration stable en HAP. Les tests de sorption en fonction du ratio solide-solution étant réalisés sur 24 h, nous avons dans un premier temps étudié la cinétique de dégradation de la solution de HAP utilisée pour contaminer nos échantillons sur 24 h. Cette expérience et l'expérience d'adsorption en fonction du ratio solide-solution ont été réalisées dans les mêmes conditions. Des tubes contenant 50 mL de solution de HAP à une concentration $C_0=10 \mu\text{g/L}$ ont été agités sous hotte pendant différents temps de contact allant de 5 min à 24 h, chaque échantillon étant réalisé en duplicat. La Figure 41 représente la cinétique de disparition du benzo(e)pyrène, du naphthalène, du phénanthrène et du pyrène dans le tube en pyrex sur 24 h. On constate qu'en seulement 24 h, il ne reste qu'une concentration $C_{24h} \approx 1 \mu\text{g/L}$ sur une solution de concentration initiale $C_0 \approx 12 \mu\text{g/L}$.

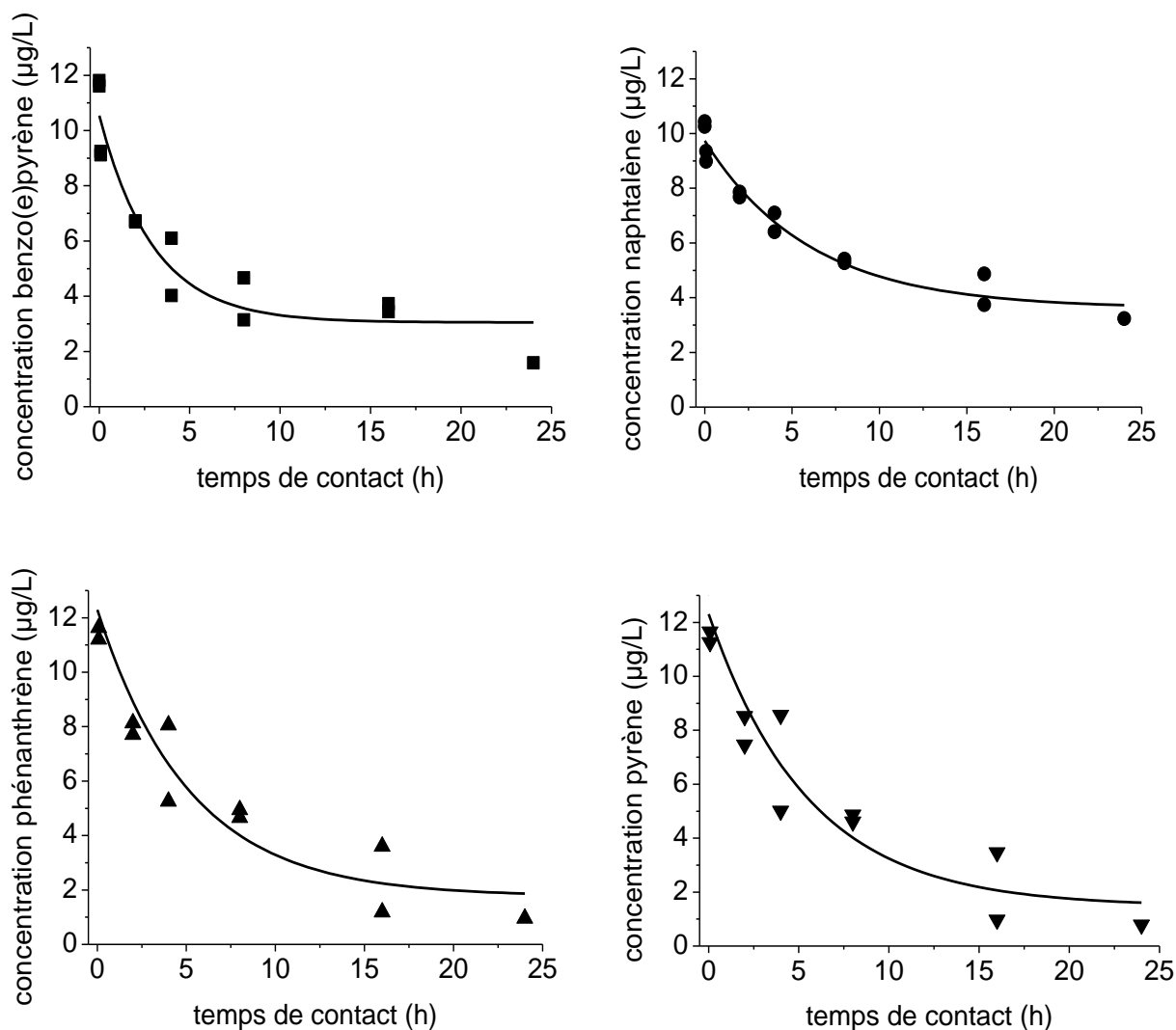


Figure 41. Cinétique de disparition du benzo(e)pyrène (■), du naphthalène (●), du phénanthrène (▲) et du pyrène (▼)

Si on procède au bilan de masse, on obtient l'équation suivante :

$$[HAP]_{TOT} = [HAP]_{paroi} + [HAP]_{sol} + [HAP]_{dégradé} \quad (37)$$

Où $[HAP]_{TOT}$ correspond à la concentration en HAP introduite théoriquement dans l'échantillon, $[HAP]_{paroi}$ correspond à la concentration de HAP adsorbée sur les parois du tube, $[HAP]_{sol}$ est la concentration en HAP restante en solution et enfin $[HAP]_{dégradé}$ correspond à la concentration de HAP qui a été photodégradée.

On se base alors sur les règles de cinétique qui postulent que la réaction d'adsorption est une réaction rapide contrairement à la dégradation. Ainsi, en se plaçant au point de prélèvement qui correspond à un temps de contact de 2 h, on considère que la dégradation des HAP n'a pas encore commencé, ce qui se résume à $[HAP]_{dégradé} = 0$ et que les HAP ont eu le temps de

s'adsorber sur les parois du tube. On peut donc en déduire que la différence de concentration entre celle introduite initialement et celle mesurée au temps $t=2$ h correspond à la concentration adsorbée sur les parois du tube soit $[HAP]_{paroi}$. Le Tableau 31 reprend les concentrations en benzo(e)pyrène, naphtalène, phénanthrène et pyrène adsorbées sur les parois du tube exprimées en $\mu\text{g/L}$. On considère qu'à concentration introduite et volume de solution égal, la quantité de HAP adsorbée sur les parois du tube est toujours la même. Ainsi les concentrations de HAP adsorbées sur les parois du tube en pyrex de l'échantillon de référence lors de l'expérience d'adsorption en fonction du ratio solide-solution sont les mêmes que celles présentées dans le Tableau 31.

	benzo(e) pyrène	naphtalène	phénanthrène	pyrène
$[HAP]_{TOT}$ introduite à $t=0$ min ($\mu\text{g/L}$)	11,71	10,35	13,47	13,49
$[HAP]_{sol}$ mesurée à $t=2$ h ($\mu\text{g/L}$)	6,71	7,77	7,92	8,00
$[HAP]_{paroi}$ ($\mu\text{g/L}$)	5,00	2,58	5,55	5,50
écart à la moyenne ($\mu\text{g/L}$)	0,16	0,25	0,46	0,91

Tableau 31. Concentrations de HAP adsorbées sur les parois du tube

1.3.b. Expériences d'adsorption en fonction du ratio solide-solution : sélection de l'adsorbant le plus efficace et détermination du ratio solide-solution optimal

Les tests de sorption en fonction du ratio solide-solution ont été effectués sur un mélange de 4 HAP ; le naphtalène, le phénanthrène, le pyrène et le benzo(e)pyrène. Afin de comparer l'adsorption de ces composés, les échantillons ont tous été contaminés à la même concentration $C_0=10 \mu\text{g/L}$. Contrairement aux tests d'adsorption sur les métaux ou sur les pesticides et les médicaments, il n'est pas possible d'utiliser la concentration en HAP mesurée au bout de 24 h dans le tube de référence comme C_0 pour calculer le pourcentage d'adsorption. L'utilisation de cette concentration, nettement inférieure à celle introduite initialement dans les échantillons, pourrait entraîner une sous estimation des pourcentages d'adsorption allant parfois même jusqu'à l'obtention de pourcentage négatif. Afin de pallier à la diminution de la concentration en HAP dans le tube de référence, nous allons recalculer la concentration en HAP disponible pour le processus d'adsorption sur la phase solide. Pour ce

faire, on utilise le bilan de masse. Ce système étant constitué de phase solide, il est nécessaire d'intégrer la concentration en HAP adsorbée sur la phase solide présente dans l'échantillon ($[HAP]_{ads}$). On obtient alors l'équation suivante :

$$[HAP]_{TOT} = [HAP]_{paroi} + [HAP]_{ads} + [HAP]_{sol} + [HAP]_{dégradé} \quad (38)$$

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer la concentration de HAP dégradée en 24 h ($[HAP]_{dégradé}$). On se place alors dans un système dépourvu de phase solide tel que l'échantillon de référence afin d'éliminer la variable $[HAP]_{ads}$ et on utilise la concentration $[HAP]_{paroi}$ déterminée dans la partie 1.3.a. comme constante. Le Tableau 32 présente les concentrations $[HAP]_{paroi}$ et $[HAP]_{dégradé}$ obtenues pour le benzo(e)pyrène, le naphthalène, le phénanthrène et le pyrène exprimées en $\mu\text{g/L}$.

	benzo(e) pyrène	naphthalène	phénanthrène	pyrène
$[HAP]_{TOT}$ introduite à t=0 min ($\mu\text{g/L}$)	9,55	9,55	9,85	12,46
$[HAP]_{sol}$ mesurée à t=24h ($\mu\text{g/L}$)	1,22	2,92	0,54	0,47
$[HAP]_{paroi}$ ($\mu\text{g/L}$)	5,00	2,58	5,55	5,50
$[HAP]_{dégradé}$ ($\mu\text{g/L}$)	3,33	4,05	3,76	6,50

Tableau 32. Concentrations de HAP dégradées en 24 h

Il est important de noter que les HAP ne s'adsorbent sur les parois du tube que s'il n'y a pas d'autres surfaces disponibles. Dans un système intégrant une phase solide comme celui utilisé dans l'expérience en fonction du ratio solide-solution, la concentration $[HAP]_{paroi}$ sera disponible pour l'adsorption sur la phase solide, car il s'agit d'un processus énergiquement favorable par rapport à l'adsorption sur les parois du tube. Ainsi le bilan de masse peut se résumer à l'équation suivante :

$$[HAP]_{TOT} = [HAP]_{ads} + [HAP]_{sol} + [HAP]_{dégradé} \quad (39)$$

On peut donc recalculer la concentration réellement adsorbée ($[HAP]_{ads}$) dans chaque échantillon en utilisant les valeurs de $[HAP]_{dégradé}$ présentées dans le Tableau 32 et déterminer le pourcentage d'adsorption associé. La Figure 42 représente les courbes d'adsorption exprimées en pourcentage d'adsorption de ces HAP sur la clinoptilolite, la mordénite, la chabazite et la sépiolite au bout de 24 h de contact.

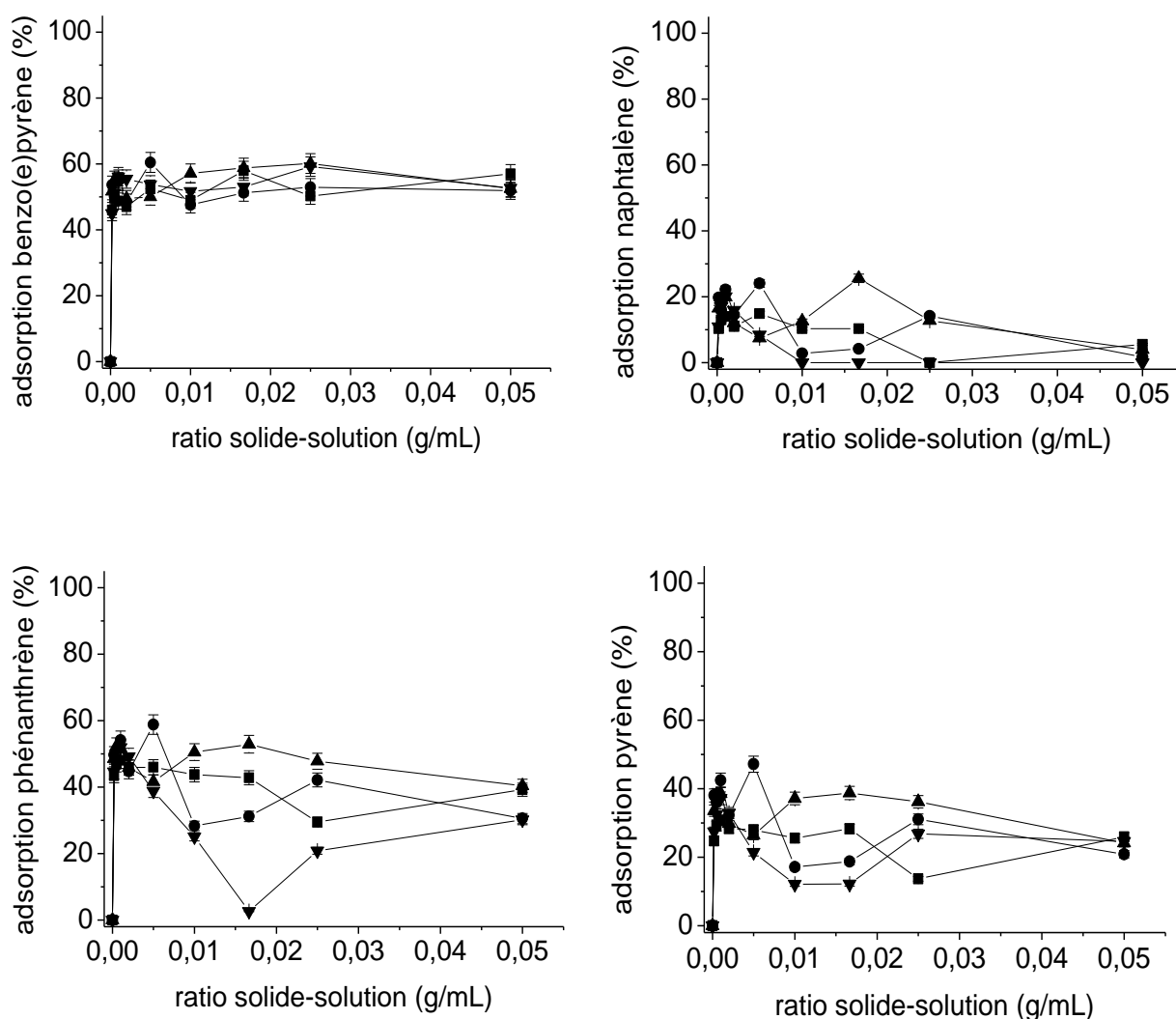


Figure 42. Adsorption des HAP en fonction du ratio solide-solution sur la clinoptilolite (■), la mordenite (●), la chabazite (▲) et la sépiolite (▼)

($C_0 = 10 \mu\text{g/L}$; ratio solide-solution = 1:5000 à 1:20; $I = 0,01 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 7$; temps de contact = 24h)

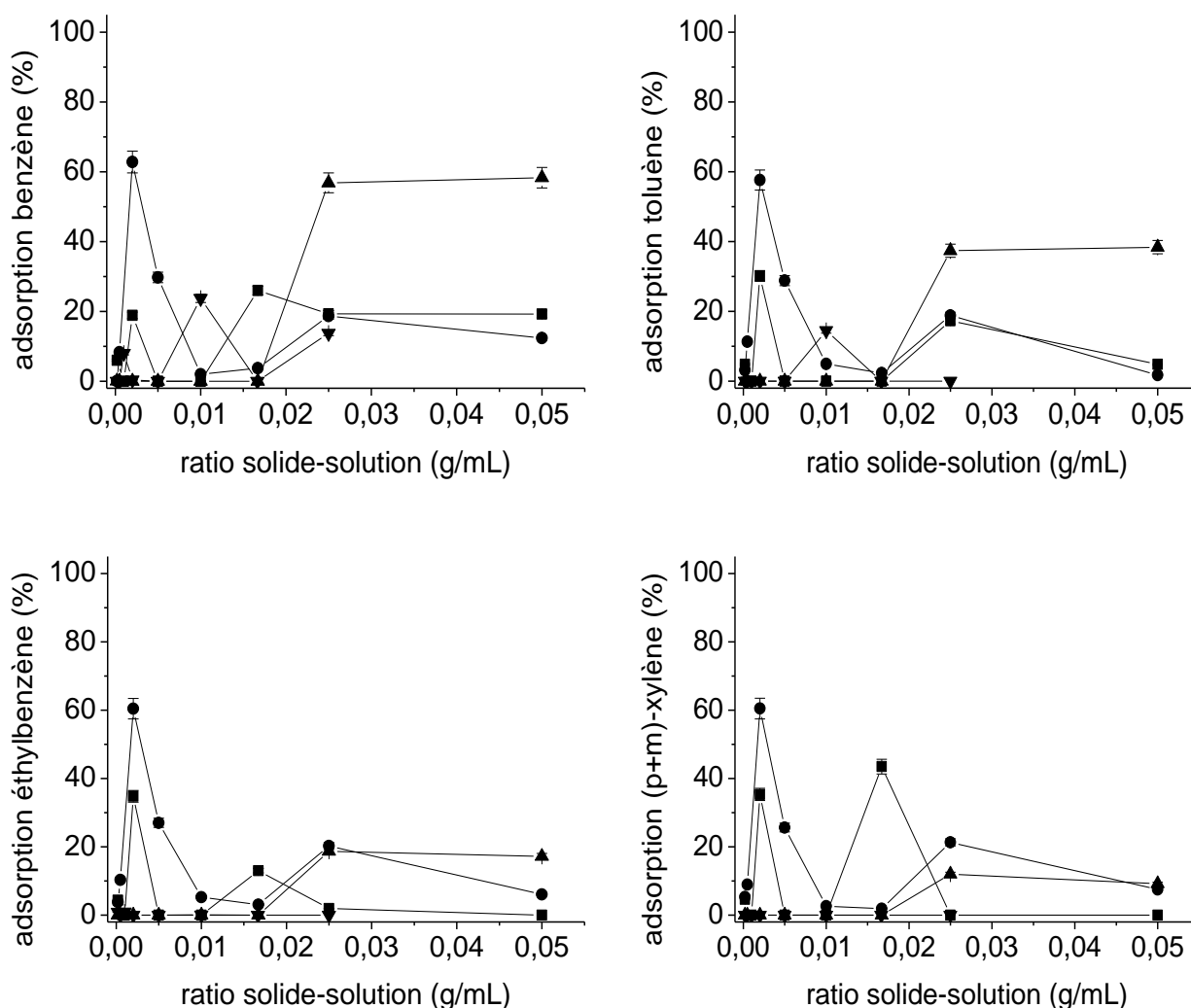
Les HAP étant des molécules hydrophobes, liposolubles et généralement volatiles, elles auront tendance à préférer la phase solide à la phase aqueuse. En effet, les HAP peuvent interagir non seulement avec la matière organique immobile contenue dans les sols (Cornelissen et al., 2005), mais aussi avec la phase minérale, la contribution de la phase minérale augmentant avec l'hydrophobicité de la molécule (Piatt et al., 1996). Ainsi Hundal et al. ont montré que les smectites présentaient une capacité d'adsorption pour le phénanthrène équivalente à celle des sols contenant une quantité considérable de matière organique (Hundal et al., 2001) et Chang et al. ont utilisé une zéolithe provenant d'Allemagne afin d'adsorber le

naphtalène (Chang et al., 2004). Dans le cas présent, les courbes d'adsorption obtenues ne présentent pas le profil caractéristique d'une bonne adsorption des composés. On n'observe aucune augmentation de l'adsorption avec l'augmentation de la quantité de phase solide dans l'échantillon. La taille des composés étudiés pourrait expliquer le fait que ces solides présentent des capacités de rétention limitées pour ce type de molécule. En effet le naphtalène présente une taille de $9,1 \times 7,3 \times 3,8$ Å (Wammer and Peters, 2006). Ainsi même le plus petit des composés étudiés présente une taille supérieure à la dimension des canaux des zéolithes et de la sépiolite utilisés dans le cadre de cette étude.

Néanmoins il ne faut pas oublier que la méthode utilisée ne permet pas de déterminer la concentration réellement adsorbée sur les parois du tube en pyrex ainsi que celle dégradée, d'où une erreur d'estimation sur la concentration adsorbée par la phase solide. Ainsi les problèmes de dégradation et d'adsorption sur les parois des tubes rendent les tests en « batch » inadaptés à l'étude de l'adsorption des HAP. Différentes solutions ont été envisagées afin de pallier le problème de la biodégradation des composés. L'une des plus courantes consiste à introduire du NaN_3 ou du HgCl_2 en solution afin d'inhiber la biodégradation (Bayard et al., 2000; Zhou et al., 2004). Cependant l'introduction d'ions chlorure ou de cations Hg^{2+} ou Na^+ peut entraîner une compétition pour les sites d'adsorption et donc modifier l'équilibre d'adsorption. Concernant l'adsorption des composés sur les tubes en pyrex, l'une des possibilités serait de saturer dans un premier temps la paroi des tubes avec une solution de HAP (Javier Rivas et al., 2008). Cependant cette solution reste problématique puisqu'elle consiste à introduire une quantité non déterminée de HAP sur les parois du tube, ces composés étant susceptibles de se désorber des parois pour aller s'adsorber sur la phase solide entraînant ainsi une modification de l'équilibre d'adsorption. Dans d'autres études, la surface en verre a été saturée avec des cations. Néanmoins, de la même manière ces cations peuvent se désorber des parois et devenir compétiteurs des HAP présents dans le milieu pour les sites d'adsorption de la phase solide. Enfin une autre solution serait d'étudier le comportement d'adsorption des HAP non pas en « batch » mais dans un système dynamique utilisant une colonne en verre contenant de la phase solide et dans laquelle circulerait une solution contaminée sans cesse renouvelée.

1.4. Les BTEX

Les tests d'adsorption en fonction du ratio solide-solution ont été réalisés sur les BTEX à l'aide d'une solution de benzène, de toluène, d'éthylbenzène et de xylène. Les échantillons ont tous été contaminés à une concentration $C_0 = 6 \mu\text{g/L}$ puis ont été agités pendant 24 h. La Figure 43 représente le pourcentage d'adsorption des différents composés sur la clinoptilolite, la mordénite, la chabazite et la sépiolite au bout de 24h de contact. La concentration disponible pour l'adsorption a été recalculée dans chaque échantillon en fonction de la concentration réellement mesurée dans le tube de référence (échantillon constitué uniquement de la solution de BTEX sans solide) et a été utilisée afin de recalculer le pourcentage d'adsorption réellement adsorbé dans chaque échantillon.



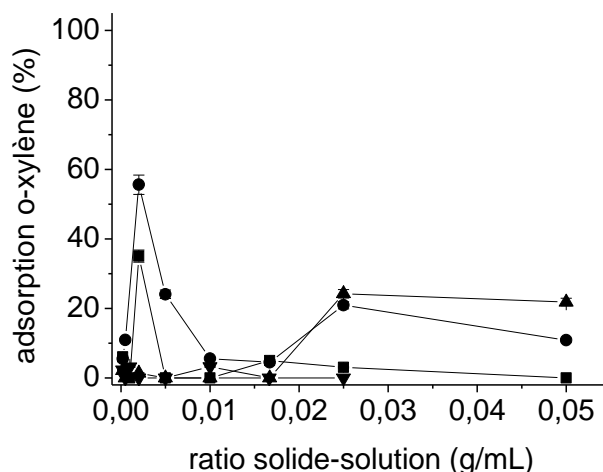


Figure 43. Adsorption des BTEX en fonction du ratio solide-solution sur la clinoptilolite (■), la mordenite (●), la chabazite (▲) et la sépiolite (▼)

($C_0 = 6 \mu\text{g/L}$; ratio solide-solution = 1:5000 à 1:20; $I = 0,01 \text{ mol/L}$; $\text{pH} = 7$; temps de contact = 24h)

Ces composés sont non ioniques et non polaires donc hydrophobes. Ils devraient donc préférer la phase solide au milieu aqueux. Pourtant ces courbes d'adsorption démontrent qu'aucun des solides testés ne présente de bonnes capacités d'adsorption pour les BTEX. Ces résultats peuvent en partie s'expliquer par le fait que les BTEX sont des composés beaucoup moins hydrophobes que les HAP. Ils présentent en effet des $\log K_{OW}$ moins élevés que ceux des HAP (Tableau 33) et moins le $\log K_{OW}$ est élevé, moins la molécule aura tendance à s'adsorber sur la phase solide. D'autre part les BTEX sont des composés beaucoup plus solubles dans l'eau que les HAP (Tableau 33). Or la solubilité d'un composé en phase aqueuse reflète l'affinité du soluté pour ce solvant. Ainsi plus la solubilité sera élevée, plus les forces reliant le soluté au solvant seront fortes et plus l'adsorption sera faible. La combinaison de ces deux paramètres peut donc expliquer la difficulté des BTEX à s'adsorber sur les argiles ou les zéolithes.

composé	Log K _{OW}	solubilité (mg/L)
benzène	2,13	1789
toluène	2,69	579
ethylbenzène	3,15	160-208
xylène	3,12-3,20	156-198
naphtalène	3,17	30
phénanthrène	4,35	0,8-1,2
pyrène	4,93	0,135
Benzo(e)pyrène	6,11	0,004

Tableau 33. Log K_{OW} et solubilité des BTEX et des HAP

1.5. Conclusion

Les capacités d'adsorption de la clinoptilolite, la mordénite, la chabazite et la sépiolite pour différents métaux et composés organiques (pesticides, médicaments, HAP et BTEX) ont été testées. Le solide le plus efficace a été sélectionné sur la base des tests d'adsorption en fonction du ratio solide-solution qui constituent la première étape du protocole de l'EPA.

Les tests réalisés sur les différents métaux et métalloïdes ont montré une très grande efficacité de la sépiolite pour la majorité des éléments considérés. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption des différents métaux et métalloïdes sur la sépiolite ont été réalisés. Les constantes de Henry, Freundlich et Langmuir ainsi que le temps d'équilibre ont été estimés pour les différents systèmes étudiés. Les résultats obtenus ont montré qu'à l'exception du V(V) qui présente un comportement d'adsorption plus proche du modèle de Henry, tous les autres éléments ont montré une forte corrélation avec le modèle de Langmuir aux faibles concentrations de soluté et une plus grande affinité avec Freundlich aux plus fortes concentrations.

Les résultats des tests de sorption effectués sur les pesticides et les médicaments ont montré que seules la clinoptilolite et la sépiolite présentent de bonnes capacités d'adsorption pour ce type de composés. La sépiolite permet d'adsorber très efficacement 5 des 7 pesticides étudiés : le diuron, le linuron, la déisopropylatrazine, l'atrazine et l'irgarol ainsi qu'un des 4 médicaments : le diazépam alors que la clinoptilolite est la plus efficace pour adsorber les 3 autres médicaments : la carbamazépine, le paracétamol et la terbutaline. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption ont permis de déterminer le temps d'équilibre et les constantes de

Henry, Freundlich et Langmuir pour ces différents systèmes. Les résultats ont montré d'une part que l'équilibre est atteint en 24 h pour la plupart des systèmes, d'autre part que tous les composés s'adsorbant sur la sépiolite présentent une plus forte corrélation avec le modèle de Langmuir tandis que ceux s'adsorbant sur la clinoptilolite ne présentent pas de corrélation avec les modèles traditionnels.

Les résultats des expériences d'adsorption sur les HAP ne nous ont pas permis de déterminer les capacités d'adsorption des zéolithes et de la sépiolite pour ce type de composé, la méthode des « batch » utilisée n'étant pas adaptée à ce type de composé en raison de leur adsorption sur les parois des tubes. Ainsi dans le cadre d'une poursuite des recherches dans le domaine de l'adsorption des HAP sur ce type de solide, il serait intéressant de réaliser des tests d'adsorption sur colonne.

Les BTEX n'ont pas montré d'affinité pour les zéolithes et la sépiolite.

En conclusion, la sépiolite dans son état naturel, peut être utilisée pour adsorber efficacement les métaux et les métalloïdes ainsi que les composés organiques de type pesticides et médicaments. A terme, l'utilisation de la sépiolite comme phase adsorbante devrait nous permettre de mettre au point un nouveau type d'échantillonneur capable d'accumuler les polluants organiques comme les polluants inorganiques.

2. Les tests d'extraction

Le but de ce projet étant d'utiliser la sépiolite comme phase adsorbante d'un nouveau type d'échantillonneur, les capacités de désorption de ce solide sont aussi importantes que celles d'adsorption. En effet, si ce solide doit permettre l'accumulation des polluants dans des conditions environnementales, il doit également être capable de désorber ces contaminants pour l'analyse et la détermination de la quantité accumulée dans le capteur.

2.1. Les métaux

2.1.a. Expériences d'extraction en fonction du pH

Les tests de désorption en fonction du pH ont été réalisés sur deux cations métalliques : le Ni^{2+} et le Cd^{2+} . Deux masses de sépiolite différentes ont été utilisées afin de vérifier l'impact de la masse d'adsorbant sur la capacité de désorption : 0,67 g et 8 mg. Après une première phase de contamination à l'aide d'une solution de concentration $C_0=1,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L en Ni^{2+} et $C_0=1,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L en Cd^{2+} , ces masses d'adsorbant ont été extraites avec de l'eau fixée à différents pH (2, 7 et 10). Le Tableau 34 représente le pourcentage de désorption obtenu dans chacune des conditions citées précédemment.

		désorption (%)	
		Ni^{2+}	Cd^{2+}
m = 0,67 g	pH=2	86,76	57,36
	pH=7	1,33	0,38
	pH=10	0,24	0,09
m = 0,008 g	pH=2	90,02	87,19
	pH=7	18,62	2,06
	pH=10	1,20	0,66

Tableau 34. Pourcentage de désorption du Ni^{2+} et du Cd^{2+} en fonction du pH et de la masse de sépiolite

$([\text{Ni}^{2+}]_0=1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L} ; [\text{Cd}^{2+}]_0=1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} ; I=0,01 \text{ mol/L} ; \text{pH}_{\text{ads}}=7 ;$
durée d'extraction = 24h)

Bien qu'on constate que la sépiolite semble plus facilement capable de désorber le Ni^{2+} que le Cd^{2+} , les résultats obtenus pour ces deux éléments montrent néanmoins un comportement

similaire. Dans les deux cas, plus la masse de sépiolite mise en contact avec la solution contaminée est importante, plus il est difficile d'en extraire les métaux.

L'étude en fonction du pH a montré que la sépiolite désorbe peu les métaux adsorbés lorsqu'elle se trouve à pH=7, ce qui est un point essentiel à son utilisation en tant qu'échantillonneur intégratif. La sépiolite semble donc capable d'accumuler les métaux lorsqu'elle se trouve à des pH naturels. D'autre part, les résultats ci-dessus montrent qu'il suffit de placer la phase en milieu acide pour désorber une forte quantité des métaux adsorbés lors de l'exposition. Ce phénomène s'explique par la présence d'ions H_3O^+ qui vont venir se substituer aux cations Ni^{2+} et Cd^{2+} adsorbés sur les sites d'adsorption de la sépiolite.

2.1.b. Expériences d'extraction en fonction du temps de contact : détermination de la durée nécessaire

Selon les résultats de l'expérience précédente, il suffit de placer la phase contaminée en milieu acide (pH=2) pour extraire les cations métalliques. Toutefois dans un souci d'optimiser le rendement d'extraction, il est important de déterminer le temps de contact nécessaire entre la solution acide et la phase contaminée. Pour ce faire, nous avons étudié la cinétique de désorption du Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} à partir d'une masse de 200 mg de sépiolite préalablement contaminée à l'aide d'une solution métallique de concentration $C_0=1,7.10^{-6}$ mol/L. Le choix de cette masse est basé sur la masse de sépiolite introduite dans le capteur. La cinétique de désorption a été réalisée sur une durée totale de 14 jours. La Figure 44 représente le pourcentage de Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} désorbé par la sépiolite en fonction du temps de contact entre la phase solide et la solution acide.

On distingue deux sortes de comportement. Le Ni^{2+} et le Zn^{2+} présentent un profil traditionnel où la quantité d'ions désorbée augmente avec le temps de contact, jusqu'à atteindre un palier caractéristique de l'état d'équilibre. Ce palier est atteint à 75,4% de désorption au bout de 4 jours de contact pour le Ni^{2+} et 70,3% de désorption au bout de 7 jours de contact pour le Zn^{2+} . Néanmoins il est possible d'utiliser des temps de contact plus courts permettant tout de même d'obtenir un rendement d'extraction proche de celui atteint à l'état d'équilibre à 10% près. Il suffit de 24h d'agitation pour extraire 74,2% du Ni^{2+} adsorbé et 48h pour extraire 62,7% du Zn^{2+} . Le Cd^{2+} et le Pb^{2+} quant à eux sont désorbés très rapidement, puisque l'équilibre de désorption semble atteint en seulement 2h.

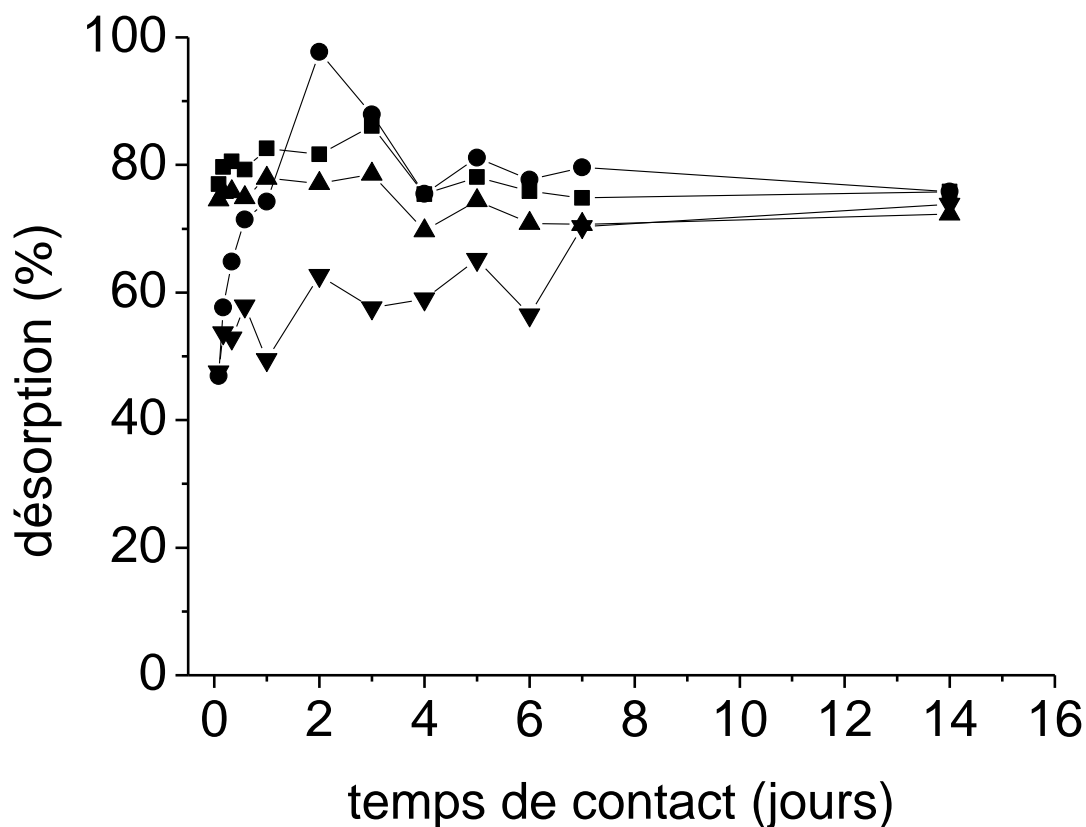


Figure 44. Cinétique de désorption du Cd^{2+} (■), Ni^{2+} (●), Pb^{2+} (▲) et Zn^{2+} (▼) sur la sépiolite ($C_0=1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$; $I=0,01 \text{ mol/L}$; $m_{\text{sepiolite}} = 200 \text{ mg}$; $\text{pH}_{\text{ads}}=7$; $\text{pH}_{\text{des}}=2$)

Le Tableau 35 reprend les temps de contact nécessaires à l'extraction maximale des différents métaux à partir de la sépiolite. L'extraction dans ces conditions (solution aqueuse de $\text{pH}=2$) nécessite donc un minimum de 7 jours afin d'être la plus efficace.

élément	temps de contact minimum
Cd^{2+}	2 h
Ni^{2+}	4 jours
Pb^{2+}	2 h
Zn^{2+}	7 jours

Tableau 35. Temps de contact minimum nécessaire à la désorption des ions Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+}

2.1.c. Expériences d'extraction en fonction de la concentration adsorbée

La dernière étape nécessaire à la validation du protocole d'extraction consiste à vérifier l'influence de la concentration en métaux introduite dans la sépiolite sur l'efficacité de désorption. Comme précédemment les tests de désorption ont été réalisés sur une masse de sépiolite de 200 mg préalablement contaminée en Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} . Cependant, contrairement à l'expérience précédente, trois solutions métalliques de concentrations différentes ont été utilisées afin de contaminer la sépiolite; $C_1=8,5 \cdot 10^{-7}$ mol/L, $C_2=1,7 \cdot 10^{-6}$ mol/L, $C_3=3,4 \cdot 10^{-6}$ mol/L. La sépiolite ainsi obtenue présente trois niveaux de contamination différents. Enfin, la phase d'extraction a été réalisée durant 7 jours. L'histogramme suivant (Figure 45) représente la moyenne des pourcentages de désorption en Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} obtenue à partir des triplicats réalisés pour chacune des concentrations de contamination.

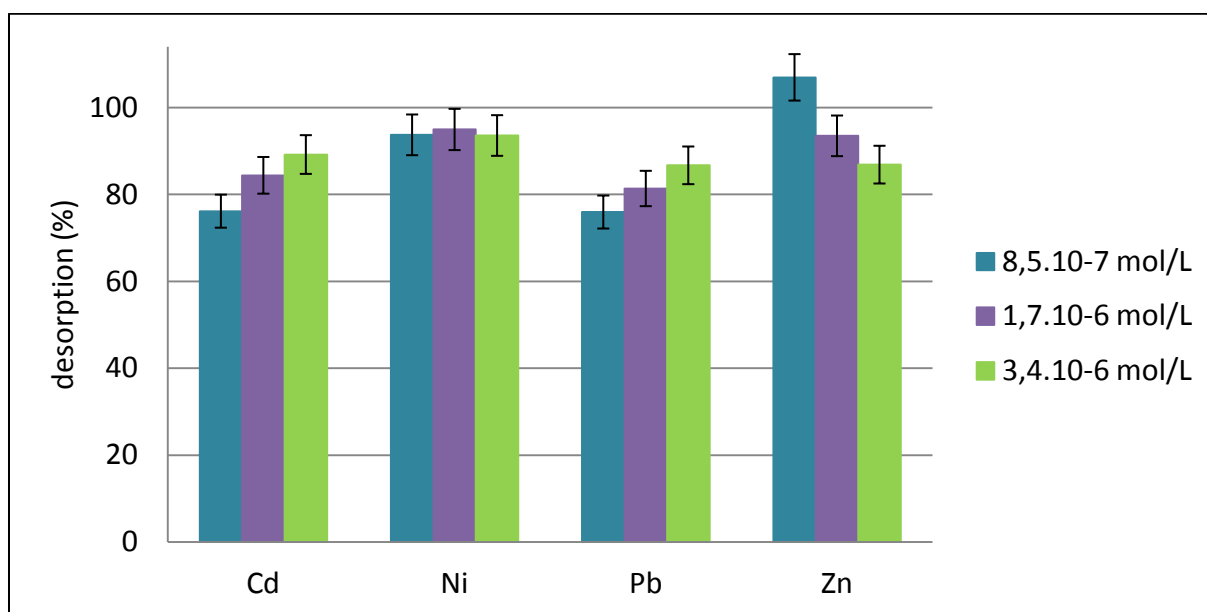


Figure 45. Désorption du Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} et Zn^{2+} en fonction de la concentration adsorbée

($I=0,01\text{mol/L}$; $m_{\text{sepiolite}} = 200 \text{ mg}$; $\text{pH}_{\text{ads}}=7$; $\text{pH}_{\text{des}}=2$; temps de contact = 7 jours)

On constate que dans le cas du Ni^{2+} , la comparaison du pourcentage de désorption montre très clairement que la concentration adsorbée n'a aucune influence sur l'efficacité de désorption. Pour les autres métaux, on observe une légère différence de pourcentage de désorption entre les différentes concentrations adsorbées, cependant cette différence reste non significative compte tenu des écart-types. On peut donc considérer que la capacité de désorption ne dépend pas de la concentration adsorbée mais de l'affinité du métal concerné pour la sépiolite. En

effet, cette expérience confirme l'observation établie précédemment lors de l'expérience d'extraction en fonction du pH selon laquelle le Ni^{2+} est mieux désorbé de la sépiolite que le Cd^{2+} . Plus généralement, cette expérience nous permet de classer les métaux en fonction de leur efficacité de désorption sur la sépiolite : $\text{Zn}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \approx \text{Pb}^{2+}$.

Ainsi la technique d'extraction sélectionnée pour extraire les capteurs à base de sépiolite exposés en mésocosme consiste à mettre en contact la sépiolite exposée avec de l'eau ultra pure acidifiée à pH=2 pendant 7 jours.

2.2. Le diuron

Quatre techniques d'extractions ont été testées afin d'extraire le diuron de la sépiolite ; deux techniques basées sur le micro-ondes et deux autres sur l'ASE. Afin de comparer l'efficacité de ces techniques, les tests ont tous été réalisés sur une masse de 200 mg de sépiolite dopée avec une même quantité de 100 ng de diuron. La Figure 46 représente le rendement d'extraction du diuron obtenu sur le triplicat d'échantillon pour chacune des techniques d'extraction utilisées.

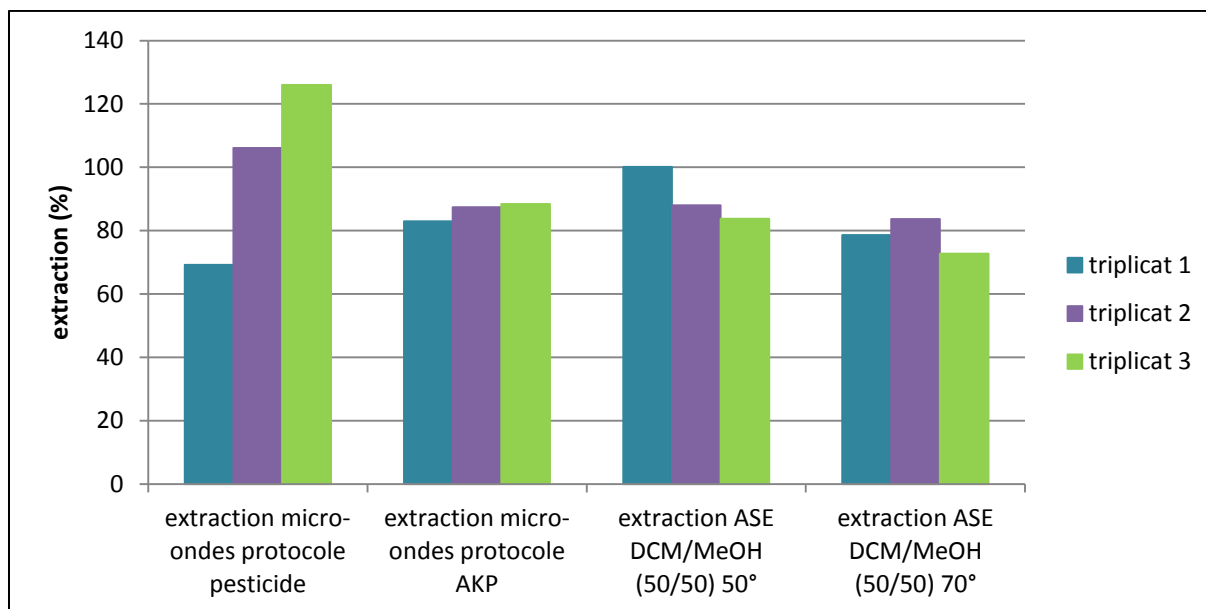


Figure 46. Comparaison des rendements d'extraction du diuron obtenus avec les différentes techniques

Le choix de la technique d'extraction à utiliser pour extraire les capteurs passifs à base de sépiolite est basé sur deux critères. La technique doit présenter un bon compromis entre un bon rendement d'extraction et une bonne répétabilité. La technique d'extraction par micro-ondes utilisant le protocole spécifique aux composés de type pesticide n'est donc pas appropriée à l'extraction du diuron à partir de la sépiolite. On constate en effet qu'en plus de nécessiter une mise en œuvre compliquée, elle présente un rendement d'extraction d'une grande variabilité. D'autre part, si les deux techniques d'extraction ASE montrent une variabilité très proche, l'utilisation d'une température de 50°C permet d'obtenir un meilleur rendement d'extraction. L'obtention de quantité de diuron moins importantes à 70°C peut s'expliquer par le fait que l'utilisation d'une telle température peut entraîner une dégradation de ce composé. Le choix de la méthode à utiliser se réduit donc à l'extraction par micro-ondes en utilisant le protocole spécifique aux AKP ou à l'extraction ASE avec un mélange dichlorométhane/méthanol à 50°C. Bien que plus compliquée à mettre en œuvre, la technique d'extraction par micro-ondes selon le protocole spécifique aux AKP est plus robuste. Aussi cette technique a été sélectionnée pour extraire les capteurs à base de sépiolite exposés en mésocosme.

2.3. Les HAP

2.3.a. Extraction par solvant sur cartouche

Dans un premier temps trois mélanges de solvants ont été testés afin d'extraire le naphthalène, l'anthracène, le chrysène et le benzo(a)pyrène de la sépiolite :

- 10 mL de méthanol, puis 10 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (50/50), puis 10 mL de dichlorométhane
- 20 mL de dichlorométhane
- 10 mL d'isopropanol, puis 10 mL d'un mélange isopropanol/dichlorométhane (50/50), puis 10 mL de dichlorométhane

Afin de comparer l'efficacité d'extraction obtenue avec ces différentes compositions, les tests d'extraction ont tous été réalisés à partir d'une même masse de sépiolite (200 mg) dopée avec 300 ng de naphthalène, d'anthracène, de chrysène et de benzo(a)pyrène. L'histogramme suivant (Figure 47) représente la moyenne des pourcentages d'extraction pour les 4 composés étudiés obtenue à partir des triplicats réalisés pour chacun des mélanges de solvants.

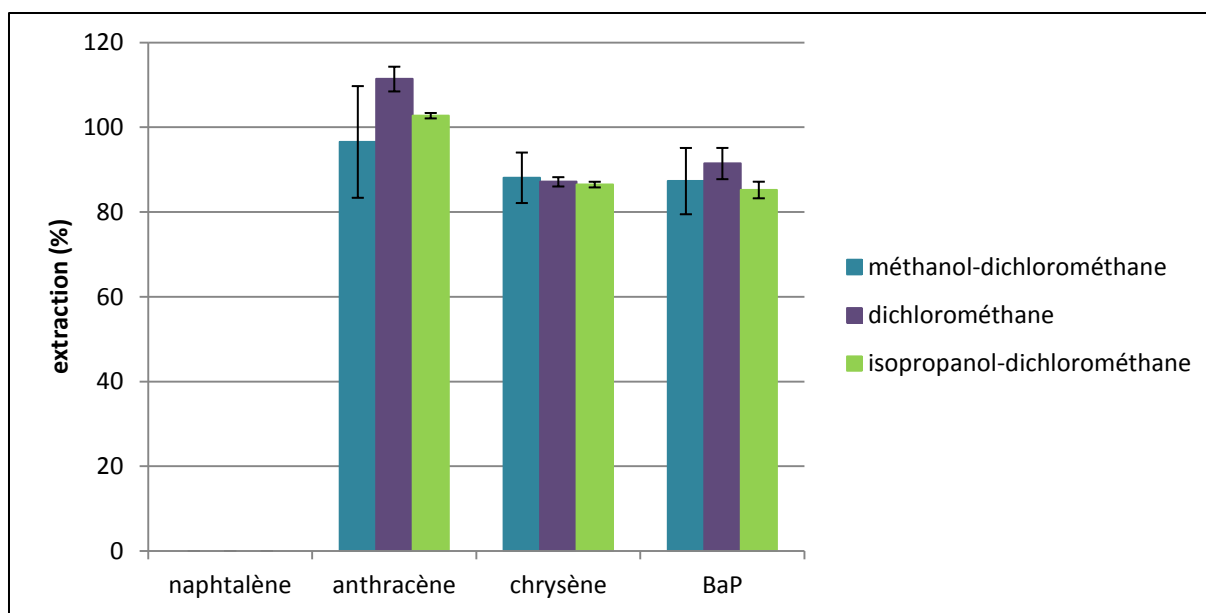


Figure 47. Rendements d'extraction du naphtalène, de l'anthracène, du chrysène et du benzo(a)pyrène (BaP) obtenus avec les différents mélanges de solvants

L'absence de résultats pour le naphtalène s'explique par le fait que ce composé ainsi que son homologue deutéré sont très volatiles. Il est donc très difficile de les récupérer suite à l'étape d'évaporation, d'où la difficulté de quantifier le rendement d'extraction de cette molécule. Tous les autres composés présentent un rendement d'extraction supérieur à 80% quel que soit le mélange de solvants utilisé. Ainsi il n'est pas possible de sélectionner le solvant à utiliser pour extraire les HAP de la sépiolite sur la base des rendements d'extraction obtenus. La comparaison des écart-types calculés à partir des triplicats réalisés montre une moins bonne répétabilité des rendements d'extraction pour le mélange méthanol-dichlorométhane que pour les deux autres mélanges de solvant. Le choix du solvant à utiliser se réduit donc au dichlorométhane et au mélange isopropanol-dichlorométhane. L'utilisation d'un solvant unique étant plus facile à mettre en œuvre et plus économique en termes de solvant, le dichlorométhane a donc été sélectionné afin d'extraire les HAP de la sépiolite.

La dernière étape nécessaire à la validation du protocole d'extraction consiste à vérifier si la quantité de HAP adsorbée dans la sépiolite influence l'efficacité d'extraction. Comme précédemment les tests d'extraction ont été réalisés sur une masse de sépiolite de 200 mg préalablement contaminée en naphtalène, anthracène, chrysène et benzo(a)pyrène. Trois quantités différentes ont été choisies pour doper la phase adsorbante : 250 ng, 500 ng et 1 µg. La Figure 48 représente le rendement d'extraction moyen obtenu à partir des triplicats pour chacune des quantités introduites dans la sépiolite.

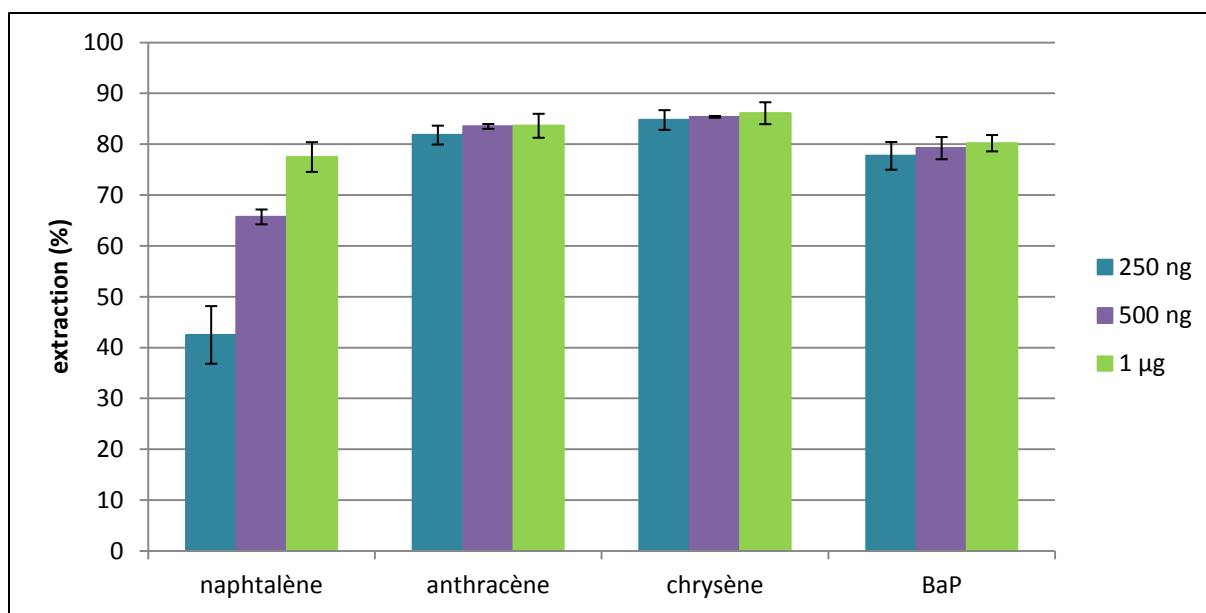


Figure 48. Rendements d'extraction du naphthalène, de l'anthracène, du chrysène et du benzo(a)pyrène en fonction de la quantité accumulée dans la sépiolite

On constate que pour tous les composés à l'exception du naphthalène, on obtient un pourcentage d'extraction de l'ordre de 80 % quelle que soit la quantité utilisée pour doper la sépiolite. La comparaison du pourcentage d'extraction montre très clairement que la quantité de HAP adsorbée dans la sépiolite n'a aucune influence sur l'efficacité d'extraction. Seul le naphthalène présente une augmentation du pourcentage d'extraction avec l'augmentation de la quantité de composé utilisée pour doper la sépiolite. Toutefois, ce comportement s'explique plus par un problème de contamination du « blanc » que par un effet de la concentration adsorbée. En effet le rendement d'extraction est le rapport entre la quantité extraite dans l'échantillon otée de la quantité mesurée dans le « blanc » sur la quantité introduite initialement, le blanc étant réalisé sur 200 mg de sépiolite non dopée en HAP. Les résultats de l'extraction du « blanc » ont montré la présence de 145 ng de naphthalène (Tableau 36).

	quantité extraite (ng)
naphthalène	145,78
anthracène	3,85
chrysène	1,35
benzo(a)pyrène	0,00

Tableau 36. Quantité de HAP extraite de la sépiolite non dopée

Ainsi la soustraction de 145 ng à la quantité extraite dans l'échantillon entraîne une diminution du rendement d'extraction. Cette diminution est d'autant plus importante que la quantité utilisée pour doper la sépiolite est petite. Afin de pallier cet effet, le rendement

d'extraction du naphthalène, de l'anthracène, du chrysène et du BaP a été recalculé sans tenir compte du « blanc ». La Figure 49 représente le rendement d'extraction moyen obtenu à partir des triplicats pour chacune des quantités introduites dans la sépiolite. L'histogramme confirme que le rendement d'extraction est supérieur ou égal à 80 % pour tous les composés étudiés d'une part, et que la quantité adsorbée dans la sépiolite n'a aucune influence sur le rendement d'extraction d'autre part.

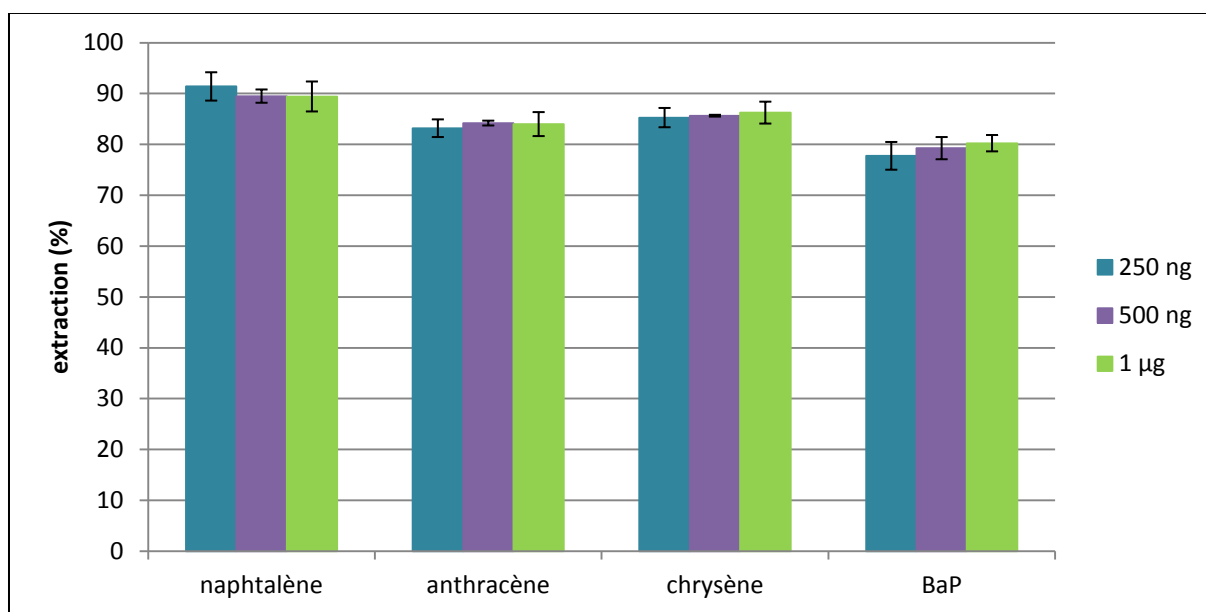


Figure 49. Rendements d'extraction du naphtalène, de l'anthracène, du chrysène et du benzo(a)pyrène (calculé sans tenir compte du blanc) en fonction de la quantité accumulée dans la sépiolite

2.3.b. Extraction accélérée par solvant

Sur la base de la technique d'extraction par solvant sur colonne développée précédemment (partie A.2.3.a.), le dichlorométhane a été sélectionné comme solvant pour la technique d'extraction accélérée par solvant. Afin de simuler l'extraction d'un capteur exposé dans un milieu soumis à une contamination de concentration NQE, les tests d'extraction ont été réalisés sur des échantillons de 200 mg de sépiolite (masse utilisée dans les capteurs) préalablement dopés avec 8 µg de naphthalène, 400 ng d'anthracène, de chrysène et de benzo(a)pyrène. Pour obtenir une meilleure quantification, l'expérience a été réalisée en parallèle sur deux séries de triplicats en faisant varier l'emplacement des étalons internes. Dans l'une des séries, les étalons internes sont ajoutés directement dans la cellule ASE avant le début de l'extraction alors que dans l'autre, ils sont ajoutés directement dans le flacon de

récupération. La Figure 50 représente le pourcentage d'extraction moyen obtenu pour chacun des composés en fonction de l'emplacement des étalons internes.

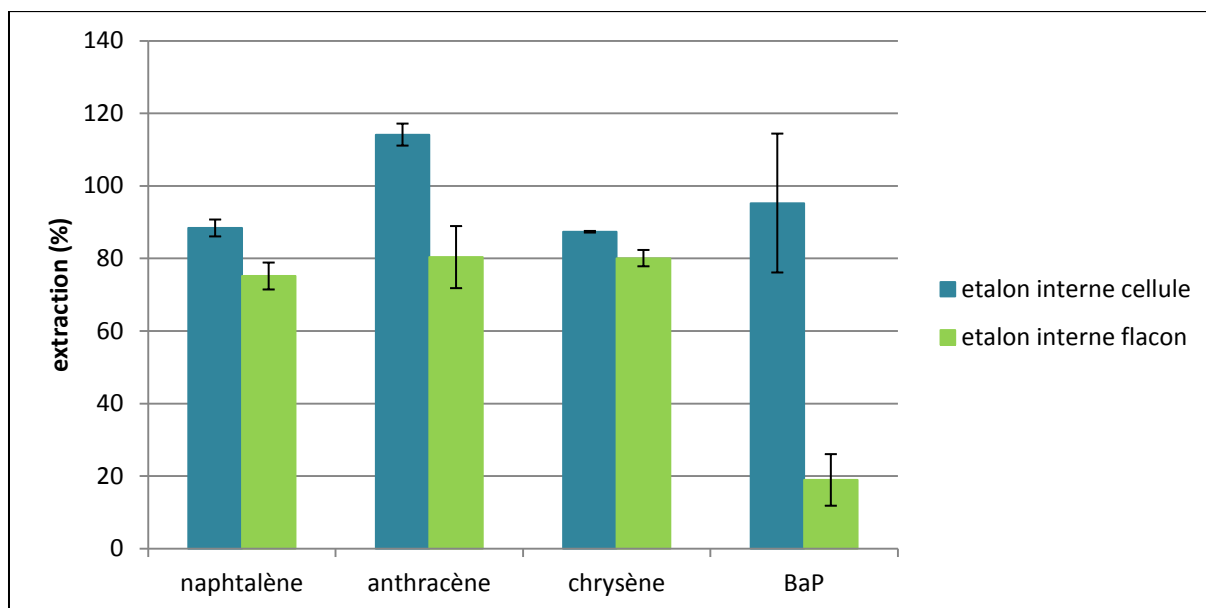


Figure 50. Rendements d'extraction du naphtalène, de l'anthracène, du chrysène et du benzo(a)pyrène en fonction de l'emplacement des étalons internes

Quel que soit le composé étudié, on constate qu'on obtient un meilleur rendement d'extraction lorsque l'étalon interne est ajouté directement dans la cellule ASE (supérieur à 80 % pour tout les composés). Toutefois la différence est particulièrement importante pour le BaP avec un rendement moyen de 18,91 % lorsque l'étalon interne est ajouté dans le flacon de récupération alors que le rendement d'extraction est de 95,25 % lorsque les étalons internes sont ajoutés directement dans la cellule ASE. Cette étude souligne l'importance d'ajouter les étalons internes directement dans la cellule ASE avant le début de l'extraction plutôt que dans le flacon de récupération afin d'obtenir une meilleure quantification des HAP extraits par ASE.

La technique d'extraction accélérée par solvant et la technique d'extraction par solvant sur colonne permettant toutes les deux d'obtenir des rendements supérieurs à 80 % et une bonne répétabilité des résultats, d'autres critères sont nécessaires pour déterminer quelle technique utiliser pour extraire les HAP de la sépiolite des capteurs exposés. D'autre part ces deux techniques consomment le même volume de solvant. Nous avons donc choisi d'utiliser la technique la plus rapide : l'extraction par solvant sur colonne. En effet, la technique d'extraction accélérée par solvant nécessite 30 min de conditionnement puis 30 min d'extraction pour chaque échantillon.

2.4. Conclusion

Différentes techniques d'extraction ont été mises au point afin d'extraire les contaminants de la sépiolite. Ces techniques varient en fonction de la classe de composé, de leurs propriétés chimiques et des mécanismes d'adsorption mis en œuvre. Aussi l'extraction des composés métalliques est plutôt basée sur de la substitution cationique dans le cas des cations métalliques et anionique dans le cas des oxyanions. Alors que l'extraction des composés organiques est plutôt basée sur l'affinité des composés pour les solvants organiques ; un solvant polaire est plus adapté aux composés hydrophiles tandis qu'un solvant apolaire convient mieux aux molécules hydrophobes. Le Tableau 37 reprend les techniques mises au point pour l'extraction des différents contaminants de la sépiolite qui constitue la phase adsorbante des capteurs.

contaminant	technique d'extraction
cations métalliques	extraction dans 40 mL d'eau à pH=2 durant 7 jours
pesticides (diuron)	extraction micro-ondes dans du dichlorométhane
HAP	extraction par solvant sur colonne dans du dichlorométhane

Tableau 37. Bilan des techniques mises au point pour extraire les cations métalliques, les pesticides et les HAP des capteurs exposés

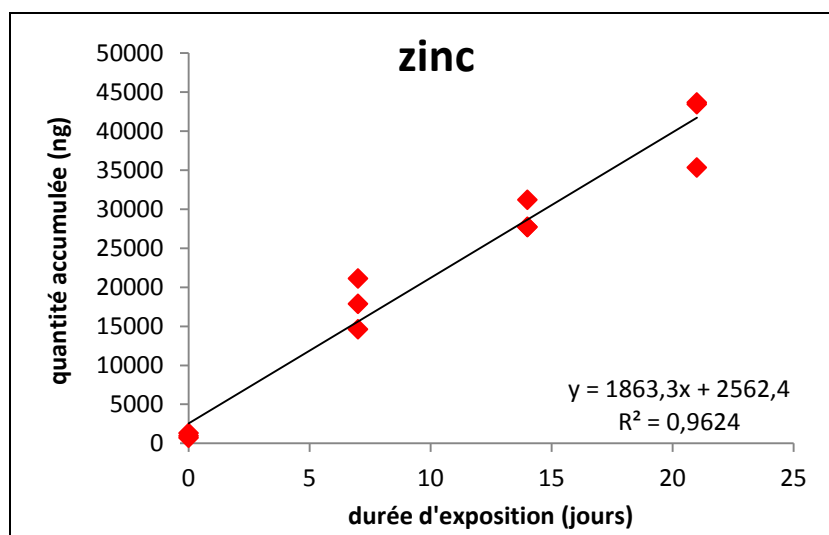
Partie B.

Application des nouveaux échantillonneurs en mésocosme

1. Métaux

1.1. Campagne « injection continue »

La campagne d'exposition continue consiste à introduire une concentration constante de métaux dans l'eau. Ainsi la quantité introduite dans le milieu augmente linéairement avec le temps. Les capteurs exposés sont sensés accumuler la contamination métallique dans la phase adsorbante qu'est la sépiolite. La sépiolite qui constitue chacun des capteurs est ensuite extraite par acide. La Figure 51 représente les courbes d'accumulation en fonction du temps d'exposition. Les quantités extraites des capteurs sont exprimées en ng (contaminant) /capteur.



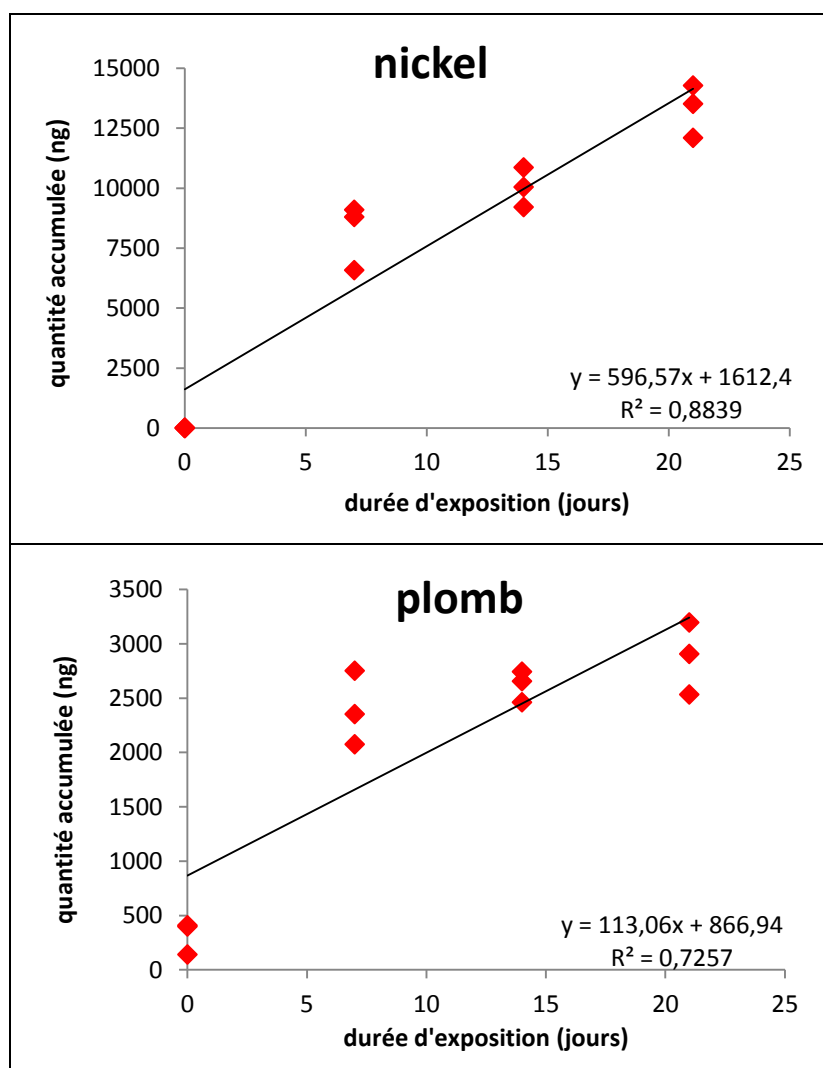


Figure 51. Exposition continue : accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition

On observe une très bonne efficacité du capteur pour l'échantillonnage du zinc et du nickel avec un profil d'accumulation linéaire. Toutefois il est important de noter que les échantillonneurs à base de sépiolite permettent d'accumuler plus efficacement le zinc que le nickel. En effet on observe que la droite d'accumulation présente un coefficient près de 3 fois plus important pour le zinc que pour le nickel.

Quant aux faibles quantités de plomb accumulées, elles s'expliquent par une précipitation de l'élément directement dans le système. L'échantillonneur ne pouvant échantillonner que les métaux présents sous forme libre, il ne permet pas d'accumuler le plomb sous forme de précipité. Cette précipitation a par ailleurs été confirmée par l'analyse du dissous qui a mis en évidence une concentration réelle en plomb de l'ordre de 1 µg/L au lieu des 7 µg/L initialement prévus.

Ce capteur étant encore à un état de développement peu avancé, aucune calibration n'a été réalisée au préalable de cette campagne ; il n'est donc pas possible de revenir aux concentrations dans le milieu à partir des quantités accumulées dans les échantillonneurs à base de sépiolite. Cependant, il est possible d'utiliser les courbes d'accumulation obtenues au cours de cette campagne d'exposition continue comme droites de calibration afin de déterminer les concentrations dans le milieu au cours des campagnes suivantes.

En régime d'accumulation linéaire, l'accumulation des contaminants dans la phase réceptrice s'exprime selon l'équation (4) :

$$M_s = C_w \cdot R_s \cdot t$$

Où M_s est la masse de contaminants accumulée dans la phase réceptrice du capteur exprimée en ng, C_w est la concentration de contaminants dans l'eau en ng/L, t est le temps d'exposition en jours et R_s est le taux d'échantillonnage exprimé en L/j. On peut donc déduire à partir de la concentration dissoute moyenne mesurée et de la masse de contaminants accumulée dans chaque capteur aux différents temps la valeur du R_s pour chacun des éléments étudiés. Le Tableau 38 reprend les R_s moyen obtenus pour le zinc, le nickel et le plomb.

		zinc	nickel	plomb
pente		1863,34	596,57	113,06
ordonnée à l'origine		2562,44	1612,43	866,94
C_w (ng/L)		9686,00	15692,00	1048,00
M_s (ng)	7	15605,81	5788,39	1658,35
	14	28649,19	9964,35	2449,76
	21	41692,57	14140,30	3241,18
R_s (L/j)	7	0,23	0,05	0,23
	14	0,21	0,05	0,17
	21	0,21	0,04	0,15
R_s moyen (L/j)		0,22	0,05	0,18

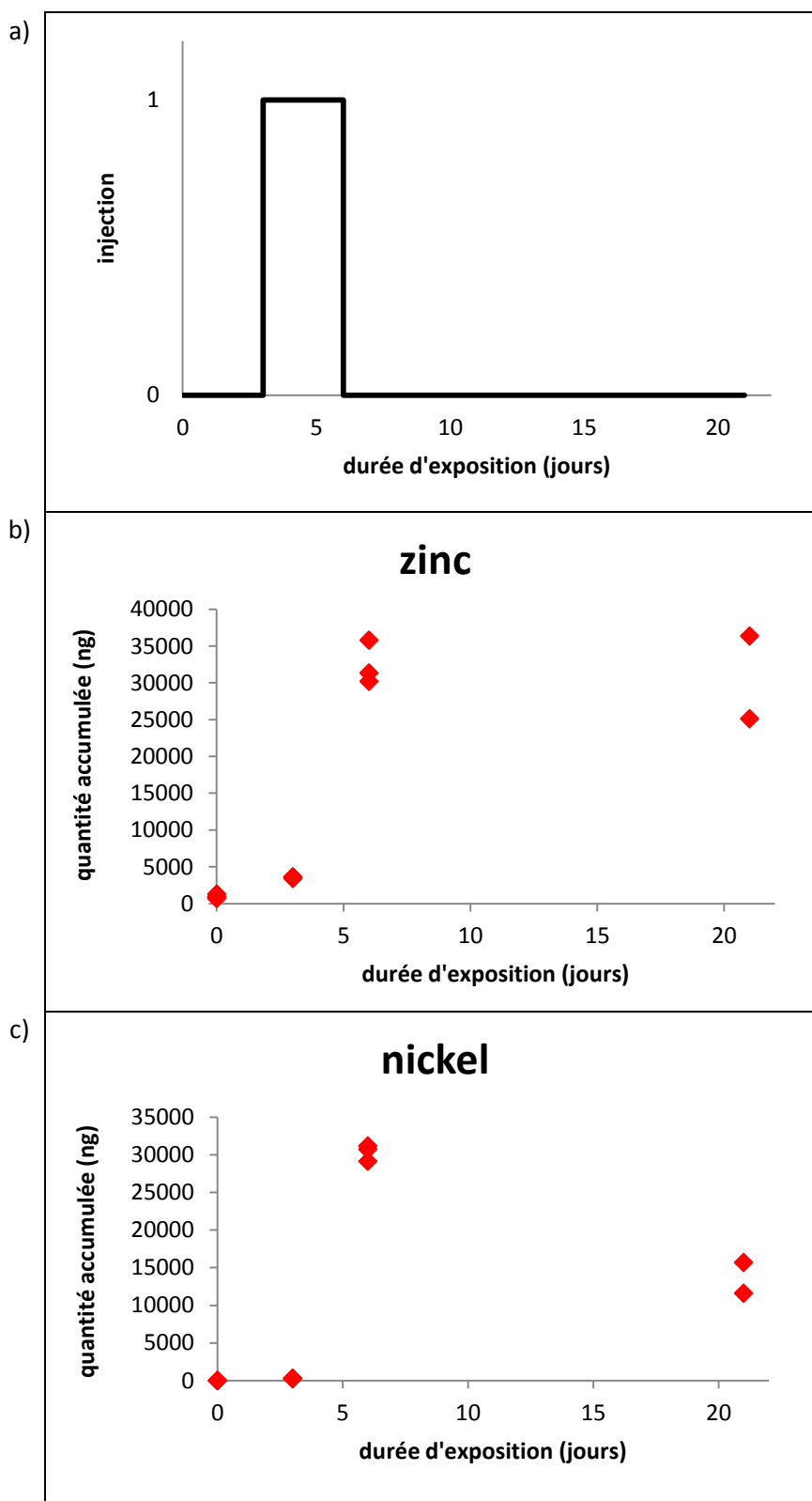
Tableau 38. R_s moyen mesuré lors de la campagne d'injection continue pour le zinc, le nickel et le plomb

1.2. Campagne « injection accidentelle »

1.2.a. Aspect Modèle : réponse de l'échantillonneur au pic

Pour la campagne « injection accidentelle », les capteurs ont été retirés à 3 jours (juste avant que le pic d'injection commence), à 6 jours (juste avant la fin du pic d'injection) et enfin à 21

jours (à la fin de la campagne). Cette campagne permet d'observer l'accumulation due au pic d'injection mais aussi de vérifier si les métaux désorbent de la sépiolite pendant les 15 jours où seul un flux non contaminé circule à travers les capteurs. Les résultats des extractions de ces capteurs sont présentés dans les profils d'accumulation (Figure 52).



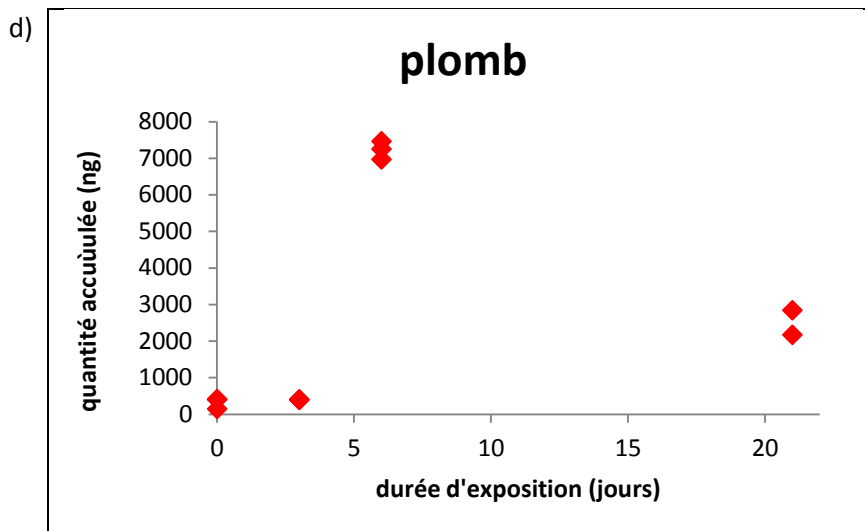
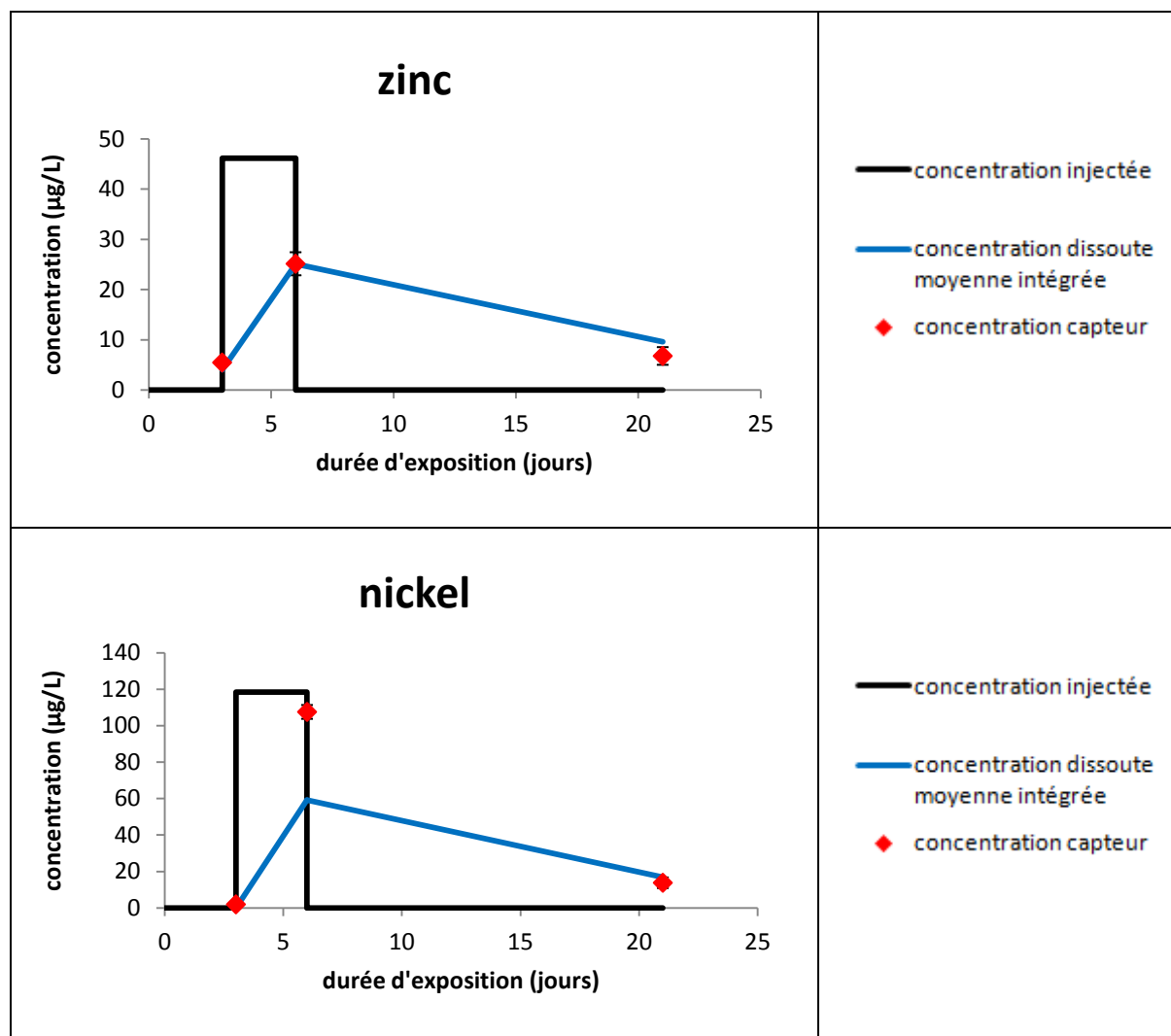


Figure 52. Exposition accidentelle : créneau d'injection (a) et accumulation du zinc (b), du nickel (c) et du plomb (d) (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition

On constate que si ces nouveaux capteurs permettent d'observer le pic de concentration pour chacun des métaux étudiés, on observe néanmoins un comportement différent pour le nickel, le zinc et le plomb. En effet, la quantité de nickel accumulée dans le capteur à 21 jours est deux fois moins importante que celle mesurée à 6 jours, juste après le pic d'injection, ce qui témoigne d'une désorption du nickel lorsque le capteur se trouve en milieu non contaminé. Ainsi pendant les 15 jours où les capteurs se sont trouvés immergés dans l'eau non contaminée artificiellement, ils ont désorbé plus de 16.10^3 ng, soit un peu plus de la moitié de la quantité initialement accumulée suite au pic de contamination. L'accumulation du plomb présente un comportement similaire avec une désorption de 4.10^3 ng sur les 7.10^3 ng accumulés suite au pic de contamination.

Le zinc, quant à lui, présente un profil d'accumulation plus intégratif. Si on tient compte de la variabilité entre les réplicas, on ne constate pas de différence significative entre la concentration de zinc accumulée par le capteur à la fin du pic d'injection (6 jours) et celle accumulée par le capteur à la fin de la campagne (21 jours). Néanmoins au vu des concentrations de zinc naturellement présentes dans l'environnement et de l'affinité de notre phase pour cet élément, on pourrait s'attendre à une légère augmentation des quantités accumulées dans le capteur, ce qui n'est pas le cas. Ainsi ces résultats nous permettent d'élaborer 2 hypothèses. Soit le capteur n'est pas strictement intégratif pour le zinc, et dans ce cas la désorption du zinc par la sépiolite est masquée par l'adsorption du zinc naturellement présent dans l'eau utilisée pour alimenter le système, soit l'échantillonneur est arrivé à l'équilibre.

En utilisant les R_s obtenus au cours de la campagne d'exposition continue, on calcule les concentrations en zinc, nickel et plomb aux différents temps. Afin d'estimer la capacité des capteurs à base de sépiolite à intégrer quantitativement le pic, nous avons comparé la concentration labile dans l'eau mesurée par les capteurs à la concentration dissoute moyenne intégrée à chaque pas de temps (Figure 53).



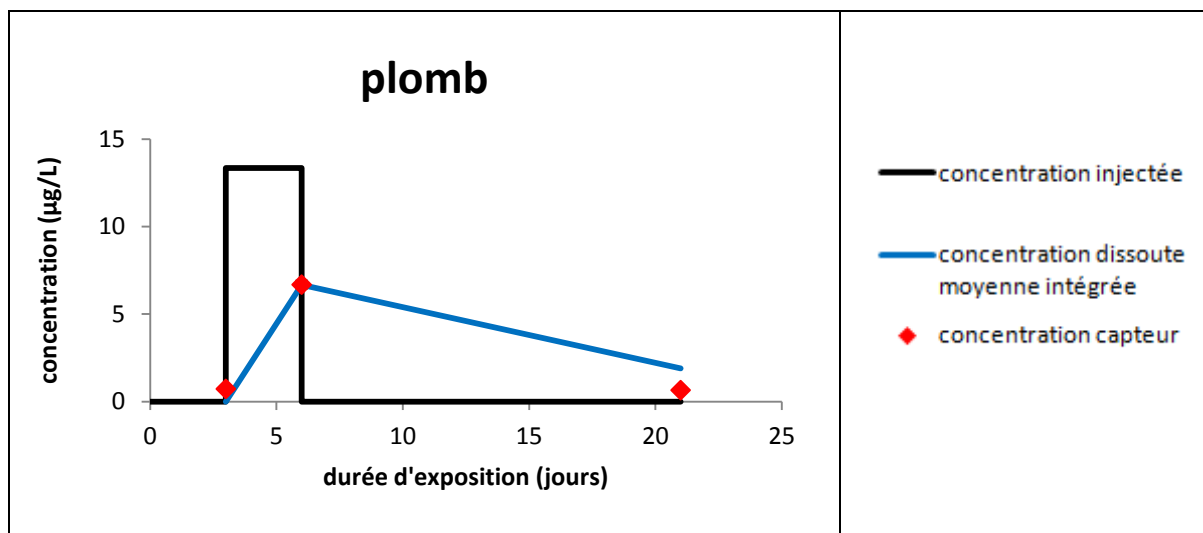


Figure 53. Exposition accidentelle : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite comparée à la concentration dissoute moyenne intégrée calculée d'après les concentrations dissoutes mesurées.

Quel que soit l'élément métallique, les capteurs à base de sépiolite permettent de rendre compte de la présence du pic d'injection. Les concentrations estimées à partir des quantités accumulées dans les capteurs correspondent aux concentrations dissoutes intégrées aux 3 pas de temps. Seule la concentration en nickel est surestimée à T6. Cette surestimation peut s'expliquer par le fait que si on se base sur l'adsorption du nickel sur la sépiolite (Figure 51. Exposition continue), on observe un léger décrochage entre le T0 et le T7, ce qui pourrait être assimilé à un profil d'accumulation pas strictement linéaire mais plus proche de la curvilinéarité, comme les SPMD. Ainsi à l'image de ces dispositifs, un pic de contamination survenant sur la fin de la période d'exposition aura plutôt tendance à donner lieu à une surestimation de la concentration déterminée par le capteur tandis qu'un pic de contamination au début de la période d'exposition donnera plutôt une sous-estimation.

1.2.b. Aspect quantitatif : comparaison de la masse accumulée par rapport à l'exposition continue

Afin de comparer la capacité d'accumulation des capteurs dans les différentes campagnes, des quantités de contaminant égales ont été introduites au cours des campagnes d'injection continue et accidentelle. L'histogramme (Figure 54) représente les quantités moyennes accumulées en ng par les capteurs à T21 au cours de la campagne d'injection continue et au cours de la campagne d'injection accidentelle.

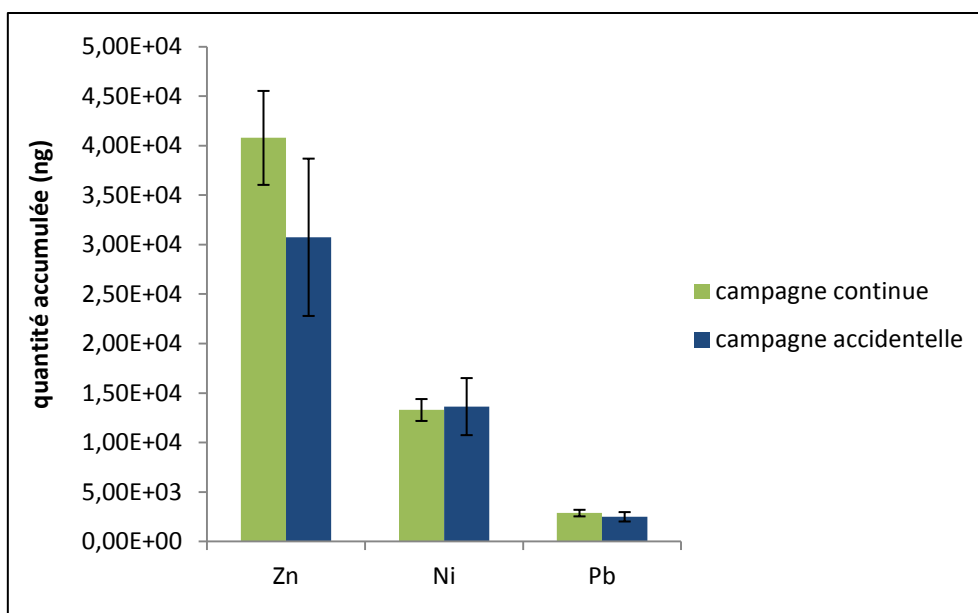


Figure 54. Comparaison des quantités de métaux accumulées dans les capteurs (ng) à T 21 durant les campagnes d'exposition continues et accidentelles

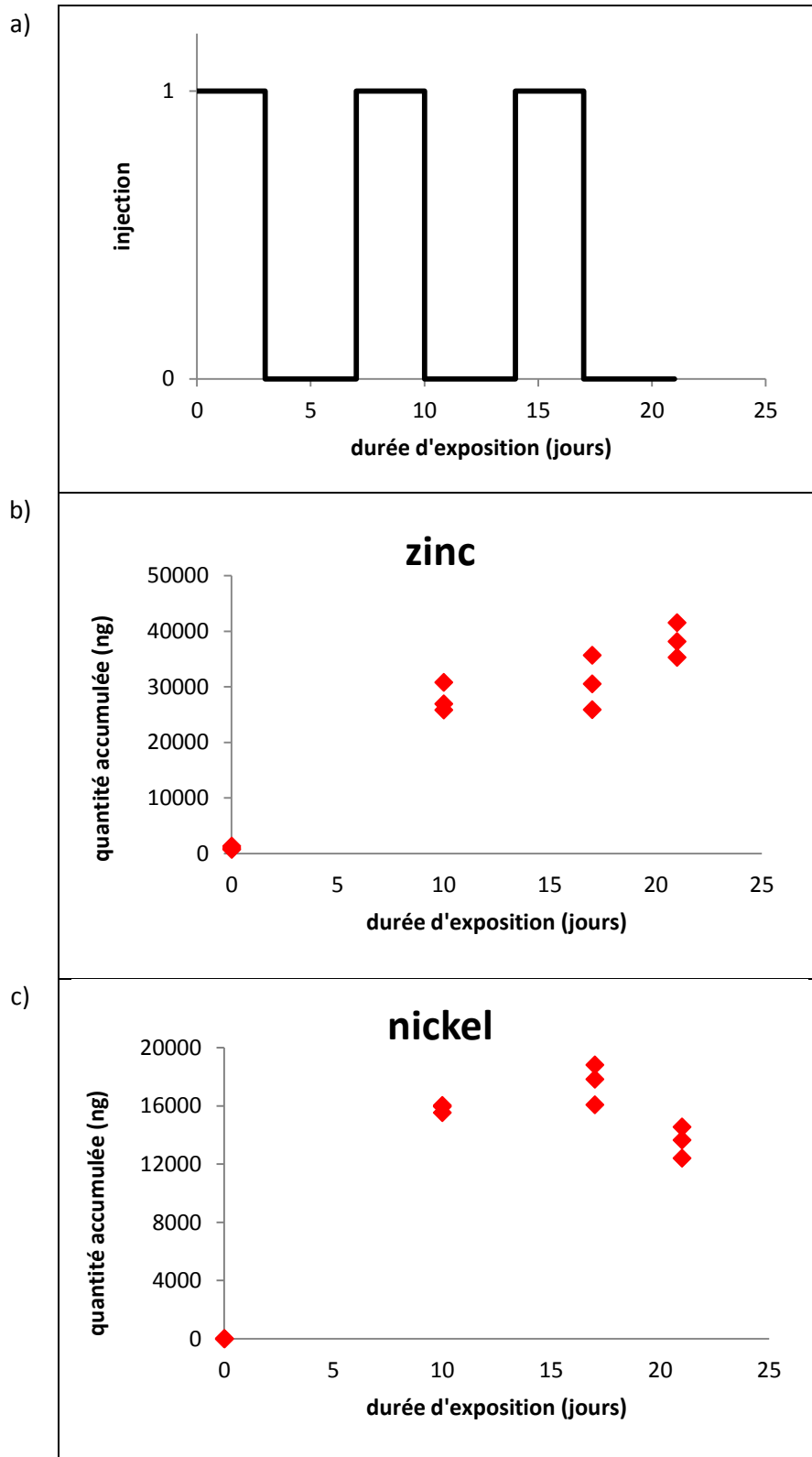
On constate que dans le cas du nickel et du plomb, les mêmes quantités ont été accumulées par les capteurs à base de sépiolite au cours des deux campagnes d'injection. Pour le zinc, la quantité accumulée au cours de la campagne d'injection accidentelle est inférieure à celle accumulée lors de la campagne d'injection continue. Néanmoins, cette différence est peu significative si on tient compte des écart-types obtenus à partir des triplicats réalisés.

1.3. Campagne « injection discontinue »

1.3.a. Aspect modèle : réponse de l'échantillonneur à une succession de pics

Les capteurs exposés au cours de la campagne d'exposition discontinue ont été introduits 24 h après le début de l'injection et ont été retirés à 10 jours, 17 jours et 21 jours. Les capteurs prélevés à 10 et 17 jours sont retirés du milieu juste avant la fin de l'injection des contaminants. Ainsi la différence de concentration entre ces deux temps permet d'étudier l'impact d'un créneau d'injection (4 jours non contaminés puis 3 jours contaminés) sur l'échantillonnage des métaux. Théoriquement, si les capteurs étaient strictement intégratifs, on s'attendrait à observer une augmentation de la quantité de métaux accumulée correspondant à la quantité introduite au cours du second créneau d'injection. La différence de concentration accumulée par les capteurs entre 17 et 21 jours quant à elle est censée

permettre de vérifier la présence ou non d'une désorption, seul un flux non contaminé circulant à travers les capteurs durant ces 4 jours. Comme précédemment les capteurs exposés aux métaux sont extraits en milieu acide. Ces quantités accumulées sont représentées graphiquement sur la Figure 55.



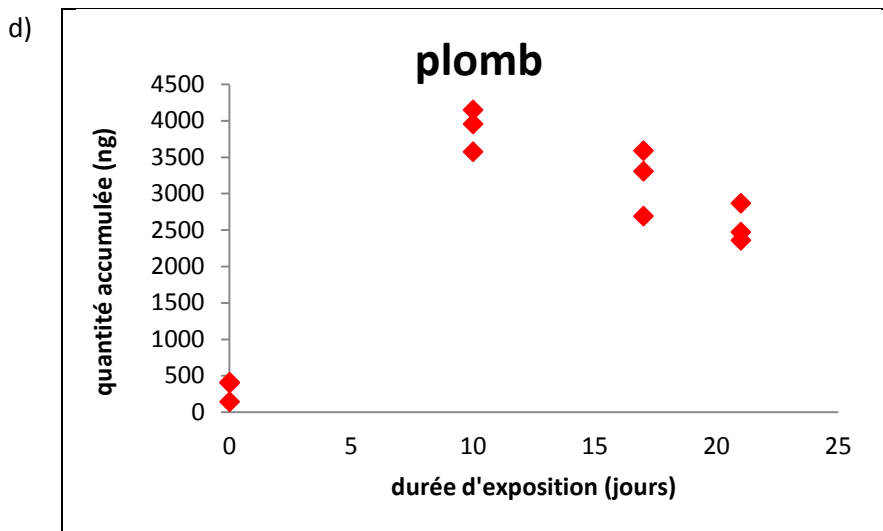


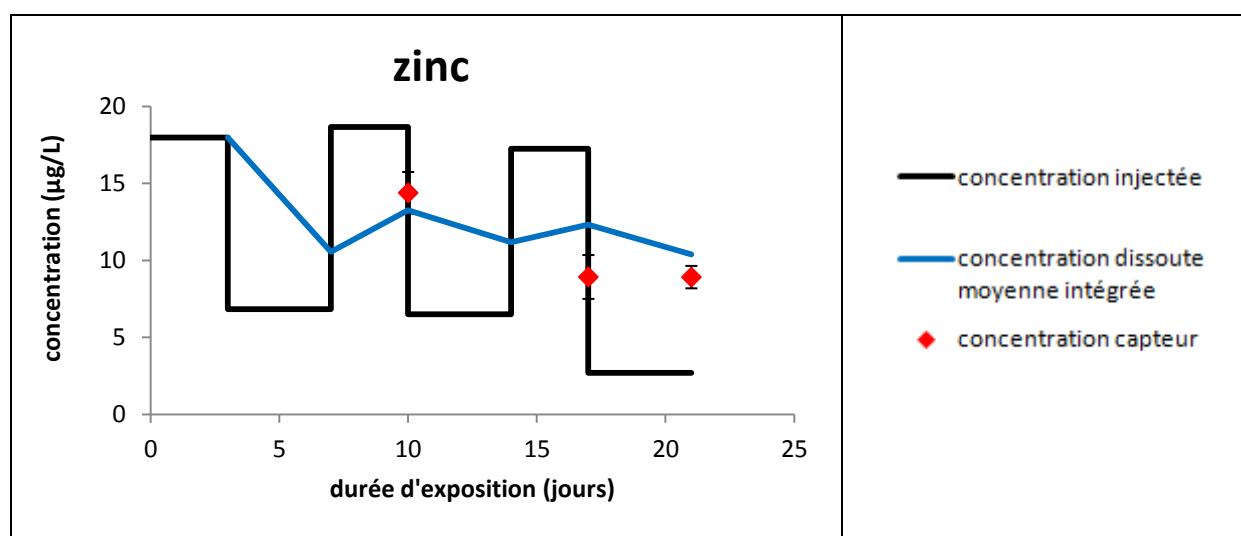
Figure 55. Exposition discontinue : créneaux d'injection (a) et accumulation du zinc (b), du nickel (c) et du plomb (d) (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition

On constate que comme pour la campagne « injection continue », on observe une meilleure accumulation du zinc que du nickel avec une quantité de zinc accumulée plus de deux fois supérieure à celle du nickel, tandis que l'échantillonneur présente toujours de très faibles quantités de plomb accumulées. Cette fois encore, les mesures du dissous mettent en évidence une précipitation du plomb dans le système avec une concentration réelle en plomb plus de trois fois moins importante que celle ciblée théoriquement ($C_{réelle} \approx 3-5 \mu\text{g/L}$ contre $C_{théorique} = 16,3 \mu\text{g/L}$).

Les résultats obtenus pour le nickel permettent d'interpréter assez clairement le comportement de cet élément. En effet, on n'observe qu'une légère augmentation de la concentration en nickel accumulée dans le capteur entre 10 et 17 jours d'exposition. Cette augmentation ne peut pas être considérée comme significative au vu de la variabilité obtenue entre les réplicas. Cette observation vient corroborer celles de la campagne « injection accidentelle », l'hypothèse principale étant qu'une partie du nickel accumulé dans la sépiolite au cours des créneaux d'injection a pu désorber lors de la période où l'injection des contaminants est interrompue. Cette hypothèse semble par ailleurs confirmée par la différence de concentration accumulée par les capteurs entre 17 et 21 jours ; on observe alors une désorption significative du nickel ($\approx 4000 \text{ ng}$). De plus si on observait déjà une désorption du nickel de $16 \cdot 10^3 \text{ ng}$ pour une période de 15 jours en milieu non contaminé, on constate une désorption d'environ $4 \cdot 10^3 \text{ ng}$ de nickel en seulement 4 jours d'exposition en milieu non contaminé, soit près de 4 fois moins. Ce qui semble respecter une certaine proportionnalité quantité désorbée/ période d'exposition en milieu non contaminé.

Le zinc quant à lui présente des résultats plus complexes à interpréter. Comme pour le nickel, on n'observe qu'une légère augmentation de la concentration accumulée dans le capteur entre 10 et 17 jours d'exposition qui pourrait s'expliquer par le fait que l'accumulation du zinc lors de la période de contamination est contrebalancée par la désorption du zinc lors de la période d'exposition en milieu non contaminé. Cependant cette hypothèse semble peu probable au vu des résultats obtenus au cours de la campagne d'injection accidentelle qui ont montré un comportement intégratif des capteurs à base de sépiolite vis-à-vis du zinc. D'autre part, si la désorption était responsable de la faible augmentation de la concentration accumulée dans le capteur entre 10 et 17 jours d'exposition, on aurait également observé une diminution de la concentration accumulée entre 17 et 21 jours d'exposition. Or les résultats obtenus montrent plutôt une faible augmentation de la quantité de zinc accumulée par les capteurs (8000 ng). Il semble donc plus probable que les capteurs se rapprochent d'un état d'équilibre.

Comme précédemment, on utilise les R_s obtenus au cours de la campagne d'exposition continue afin de calculer les concentrations en nickel, zinc et plomb labiles dans l'eau aux différents temps et de les comparer à la concentration dissoute moyenne intégrée à chaque pas de temps (Figure 56).



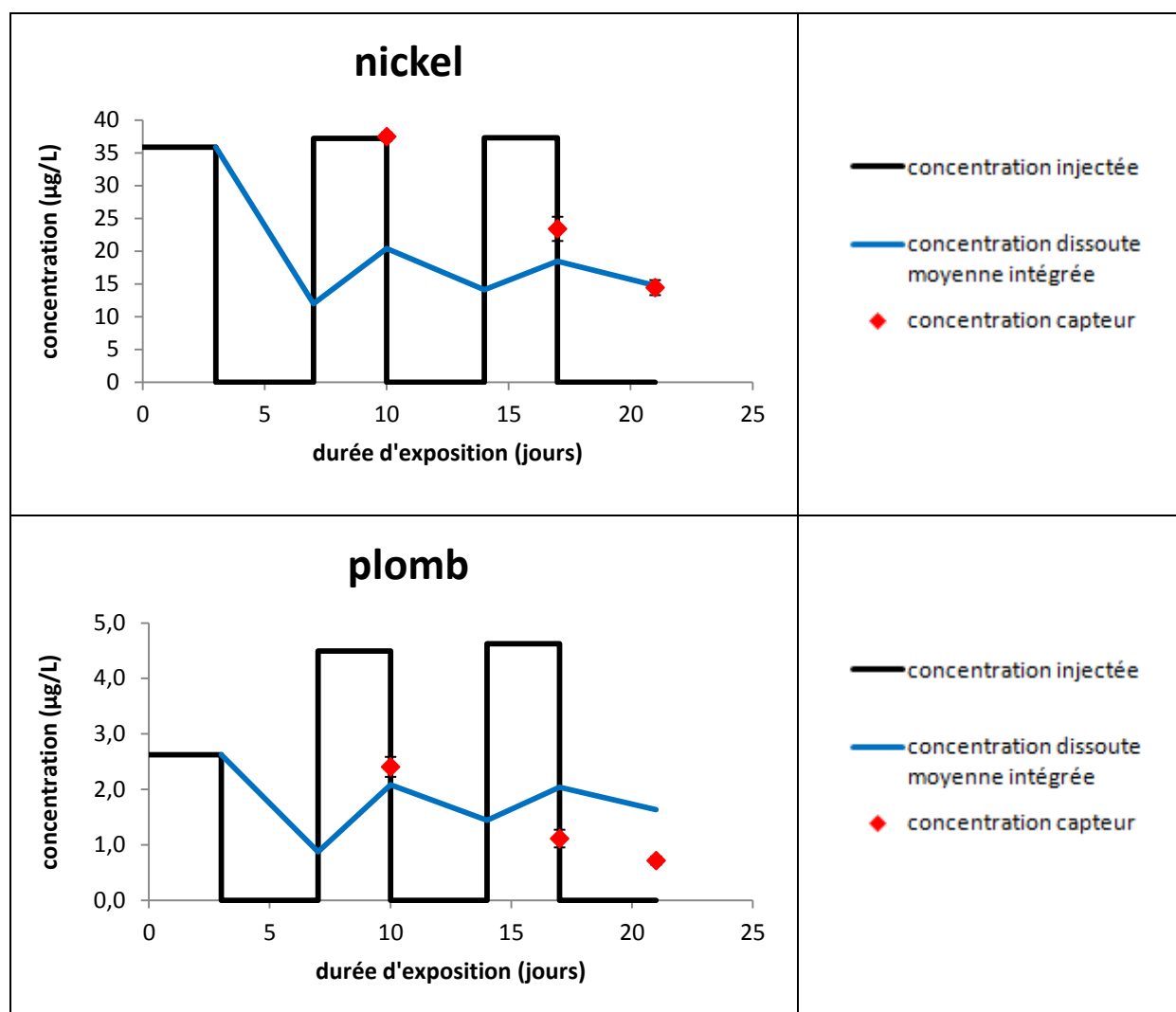


Figure 56. Exposition discontinue : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite comparée à la concentration dissoute moyenne intégrée calculée d'après les concentrations dissoutes mesurées.

Les concentrations mesurées à l'aide des capteurs montrent une adéquation avec les concentrations dissoutes moyennes intégrées pour le zinc et le plomb, si on considère les biais dus à la contamination naturelle du milieu pour ce qui est du zinc et à la droite de calibration peu représentative des faibles concentrations pour ce qui est du plomb.

Les concentrations obtenues en nickel viennent confirmer les observations de la campagne d'exposition accidentelle. Ainsi on observe une surestimation de la concentration en nickel par rapport à la concentration dissoute moyenne à T10, soit juste à la fin du deuxième pic d'injection. La présence d'un pic d'injection juste avant le retrait des capteurs aurait donc effectivement tendance à entraîner une surestimation des concentrations par ces capteurs. De la même manière, on observe également une surestimation de la concentration en nickel à T17. Cependant cette surestimation est nettement moins importante qu'à T10 (un écart de 5

$\mu\text{g/L}$ contre $17 \mu\text{g/L}$ à T10), ce qui pourrait confirmer que l'artefact dû à la curvilinearité de l'accumulation du nickel n'est plus observé si on attend suffisamment longtemps. Ces deux hypothèses sont par ailleurs confirmées par les concentrations obtenues à T21 qui correspondent parfaitement avec la concentration dissoute moyenne intégrée à ce temps.

Les résultats obtenus ne nous permettent pas de conclure quant à la capacité des capteurs à base de sépiolite à intégrer les différentes phases d'injection (T0 à T3, T3 à T7, T7 à T10, T10 à T14, T14 à T17 et T17 à T21). Pour ce faire, il serait intéressant d'exposer plus de capteurs afin d'observer l'impact de chacune des phases d'injection sur l'accumulation des métaux dans ces capteurs.

1.3.b. Aspect quantitatif : comparaison de la masse accumulée par rapport aux expositions précédentes

L'exposition discontinue consiste en l'injection de 3 événements de 3 jours d'une masse de contaminant devant correspondre à la masse de contaminant injectée en un pic d'injection de 3 jours lors de l'exposition accidentelle ou encore à la masse de contaminant injectée en continue sur la totalité de l'exposition continue. On peut donc comparer les quantités de métaux accumulées par les capteurs au cours de ces 3 campagnes d'exposition. L'histogramme (Figure 57) représente les quantités moyennes accumulées en ng par les capteurs à T21 au cours de la campagne d'injection continue, au cours de la campagne d'exposition accidentelle et au cours de la campagne d'injection discontinue.

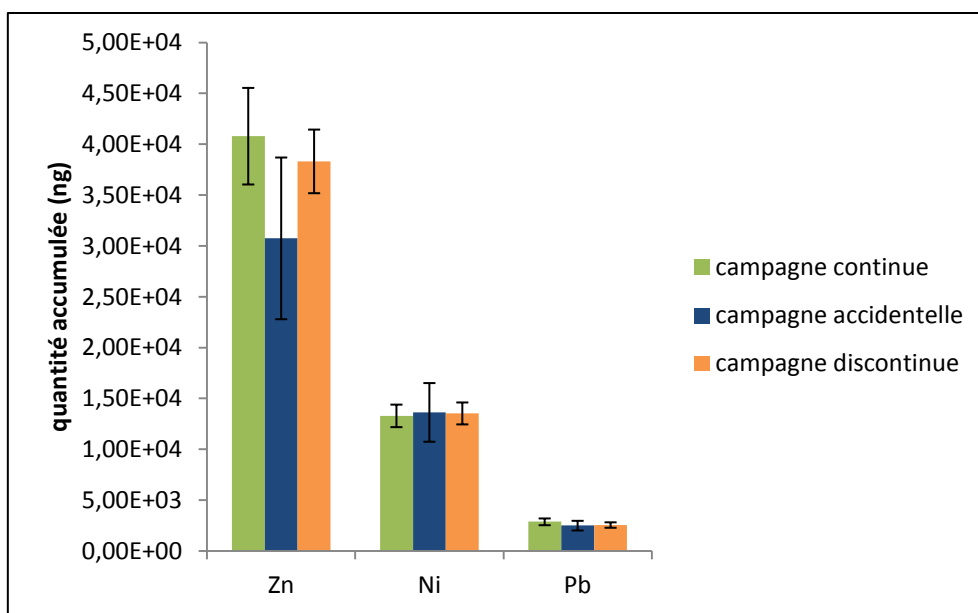


Figure 57. Comparaison des quantités de métaux accumulées dans les capteurs (ng) à T 21 durant les campagnes d'exposition continues, accidentelles et discontinues

On constate une très bonne corrélation entre les quantités de métaux accumulés au cours des différentes campagnes d'exposition pour le nickel et le plomb. Pour le zinc, on observe que la quantité accumulée au cours de la campagne d'exposition accidentelle est moins importante que les quantités accumulées au cours des campagnes d'exposition continues et discontinues. Toutefois, cette différence est peu significative au vu des écarts-types.

1.4. Campagne « injection mélange »

1.4.a. Aspect modèle : le modèle est-il toujours respecté en présence d'interférents potentiels ?

- Canal mélange

Comme pour le scénario d'exposition continue, les capteurs à base de sépiolite ont été exposés à une contamination injectée en continu. Mais dans cette campagne, les métaux ont été injectés mélangés avec des HAP, des BTEX, des alkylphénols et du diuron à une concentration 10 fois plus élevée que dans la campagne d'exposition continue. Les capteurs ont été exposés durant 7, 14 et 21 jours afin d'étudier la cinétique d'accumulation et de comparer les résultats obtenus avec la campagne d'exposition continue. La Figure 58 présente les quantités accumulées exprimées en ng (contaminant) / capteur.

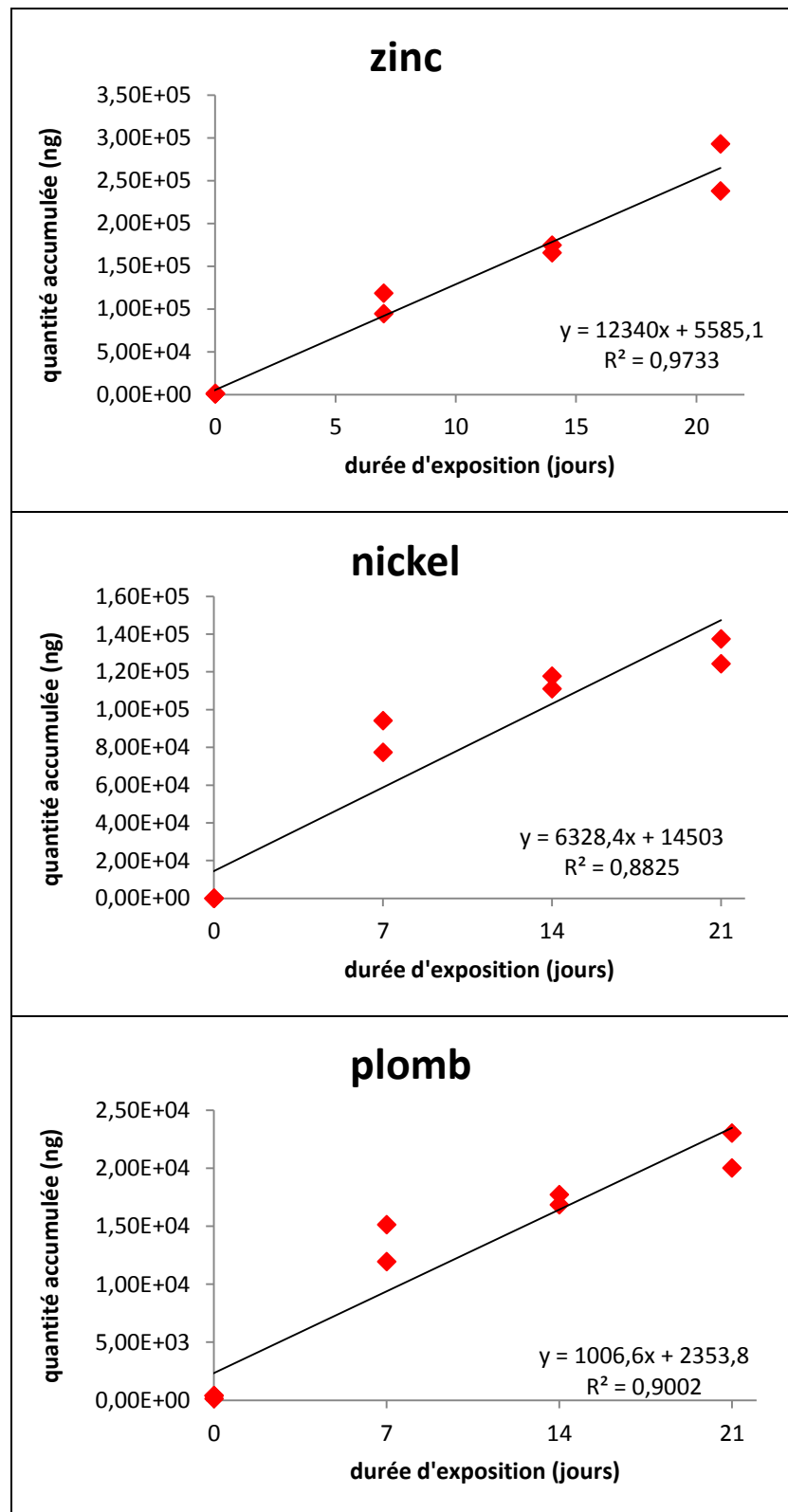
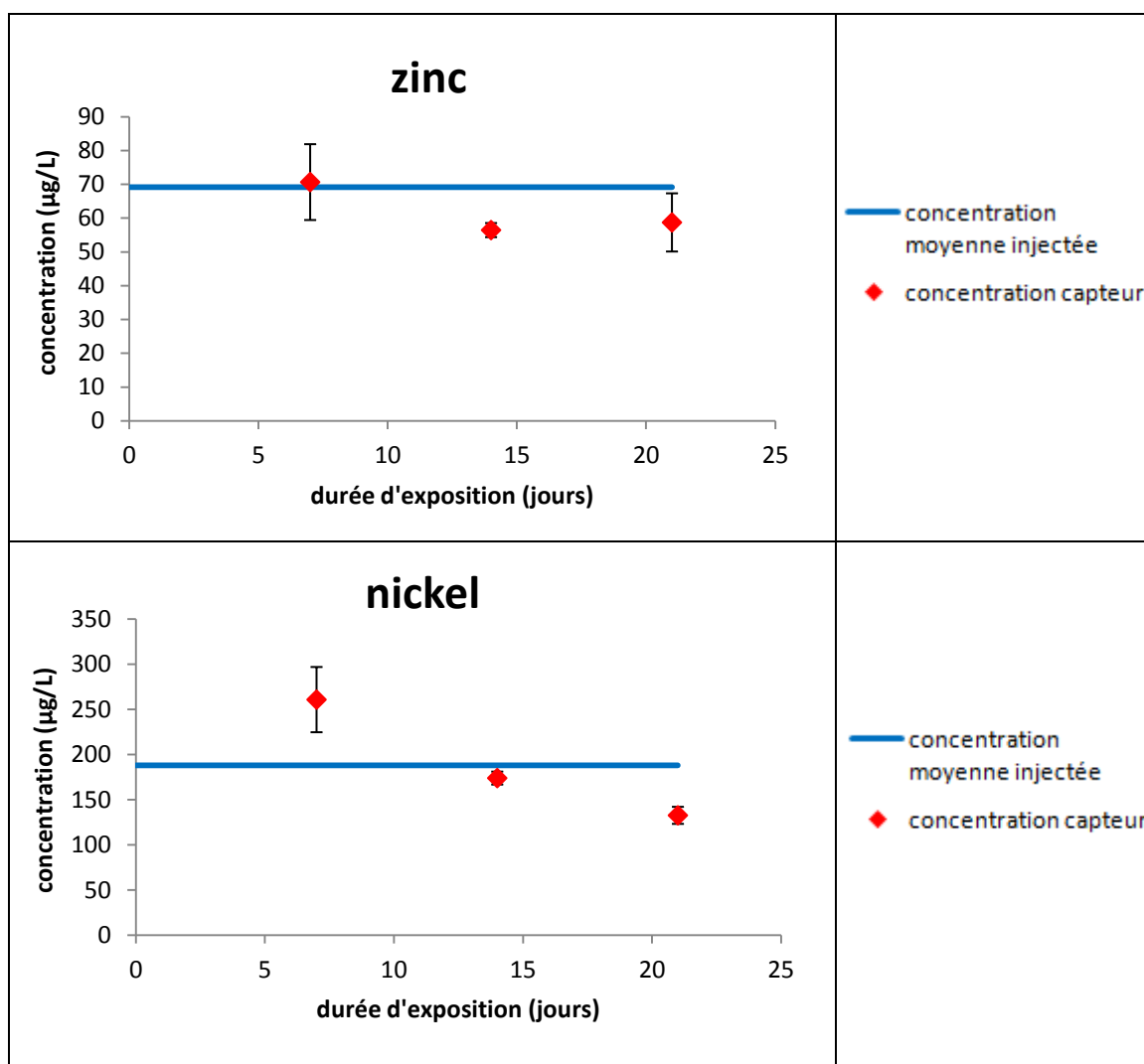


Figure 58. Exposition mélanges complexes : accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition dans le canal mélange

On constate alors que le profil d'accumulation observé pour chacun des métaux est le même que celui observé au cours de la campagne « injection continue » ; avec une accumulation

linéaire en fonction du temps d'exposition. Comme précédemment le zinc est accumulé plus efficacement que le nickel (environ 2 fois plus). On constate cependant une grande différence dans les coefficients des droites d'accumulation entre ces deux campagnes ; les valeurs obtenues au cours de cette campagne sont plus importantes que celles obtenues lors de la campagne « injection continue ». On peut imputer cette différence à l'injection de concentrations environ 10 fois supérieures à celles utilisées lors de la campagne « injection continue ».

On utilise ensuite les R_s obtenus au cours de la campagne d'exposition continue afin de calculer les concentrations en nickel, zinc et plomb labiles dans l'eau aux différents temps et de les comparer à la concentration moyenne injectée (Figure 59).



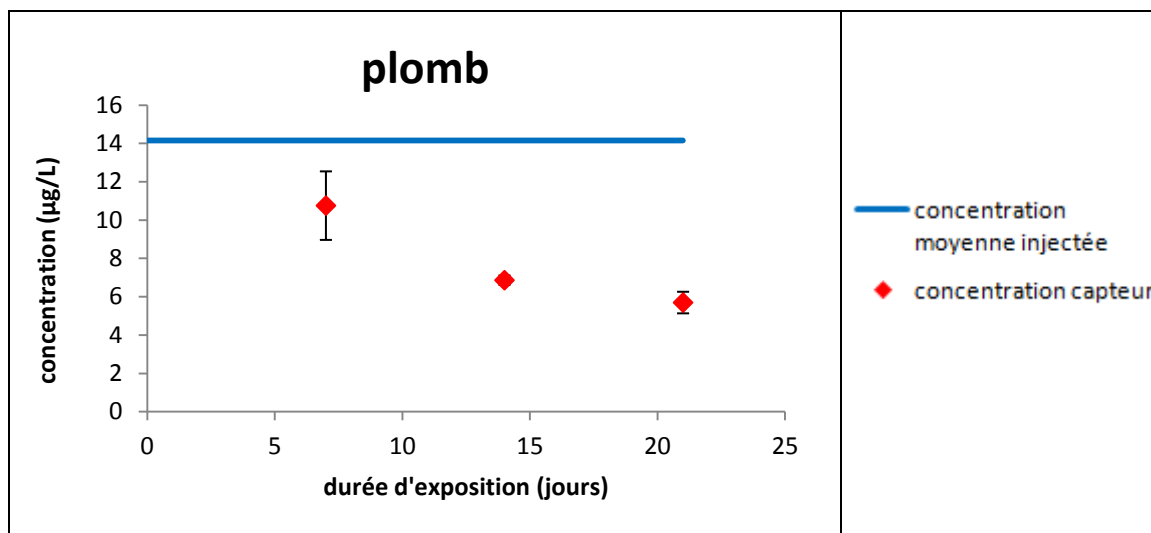


Figure 59. Exposition mélanges complexes : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite comparée à la concentration moyenne injectée dans le canal mélange

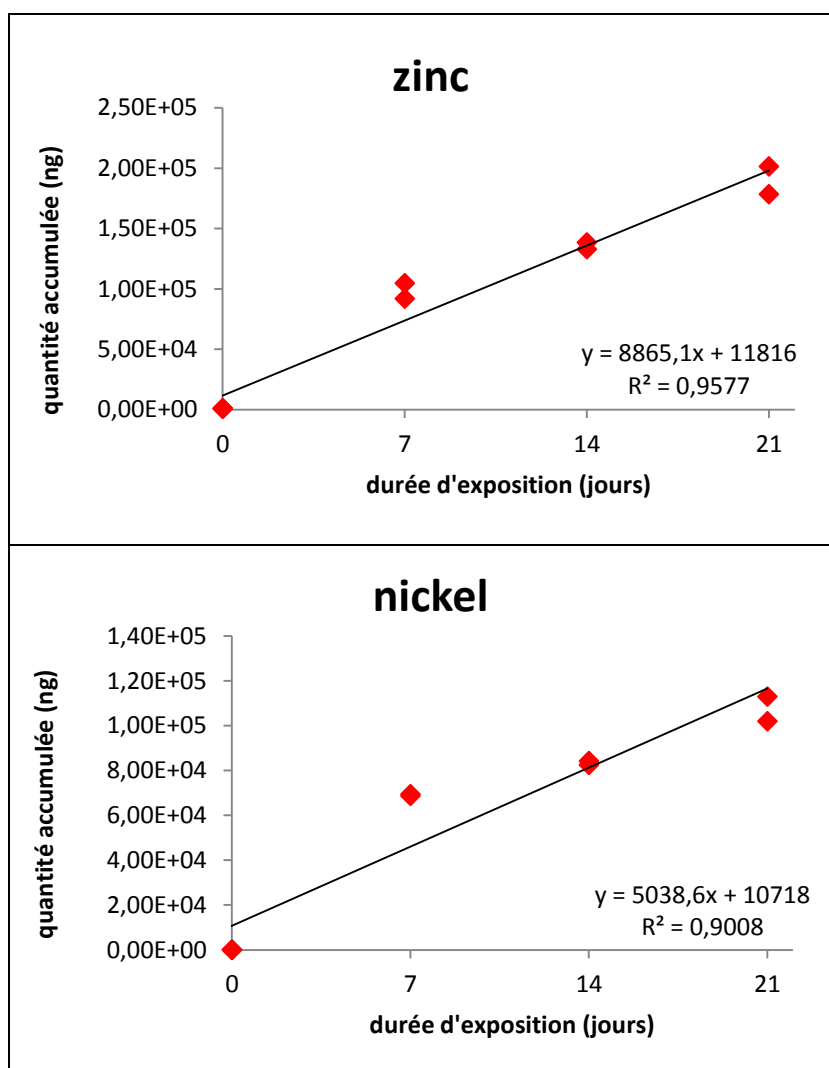
Si les capteurs présentent un comportement logique, avec une accumulation linéaire du zinc, du nickel et du plomb, on constate néanmoins une incohérence entre les concentrations obtenues à partir des capteurs et les concentrations injectées dans les canaux. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la campagne d'injection continue utilisée comme calibration a été réalisée avec une solution uniquement composée de métaux. Le R_s déterminé lors de cette campagne d'injection continue n'est donc pas applicable aux conditions utilisées lors de la campagne d'exposition « mélanges complexes » et semble entraîner une sous-estimation des concentrations certainement due à un effet de compétition. Comme pour la campagne d'injection continue, on peut utiliser la droite d'accumulation obtenue lors de l'injection mélange pour déterminer un nouveau R_s pour chacun des éléments étudiés. (Tableau 39).

		zinc	nickel	plomb
pente (ng/j)		12339,57	6328,43	1006,65
ordonnée à l'origine (ng)		5585,08	14503,11	2353,82
C_w (ng/L)		69183,33	188083,33	14150,00
M_s (ng)	7	91962,10	58802,08	9400,37
	14	178339,12	103101,06	16446,92
	21	264716,14	147400,04	23493,47
R_s (L/j)	7	0,19	0,05	0,10
	14	0,18	0,04	0,08
	21	0,18	0,04	0,08
R_s moyen (L/j)		0,19	0,04	0,09

Tableau 39. R_s moyen mesuré lors de la campagne d'injection mélanges complexes dans le canal « mélange » pour le zinc, le nickel et le plomb

- Canal coupe kérosène

Comme pour le canal mélange, les métaux ont été injectés à des concentrations 10 fois plus élevées que celles injectées lors de la campagne d'injection continue. Cependant, pour ce scénario, les métaux sont injectés avec un mélange d'alkylphénols, de diuron et de kérosène. De la même manière que pour la campagne continue, des capteurs sont exposés 7, 14 et 21 jours. Les quantités de métaux extraites de ces capteurs ont été utilisées pour modéliser la courbe d'accumulation représentée sur la Figure 60.



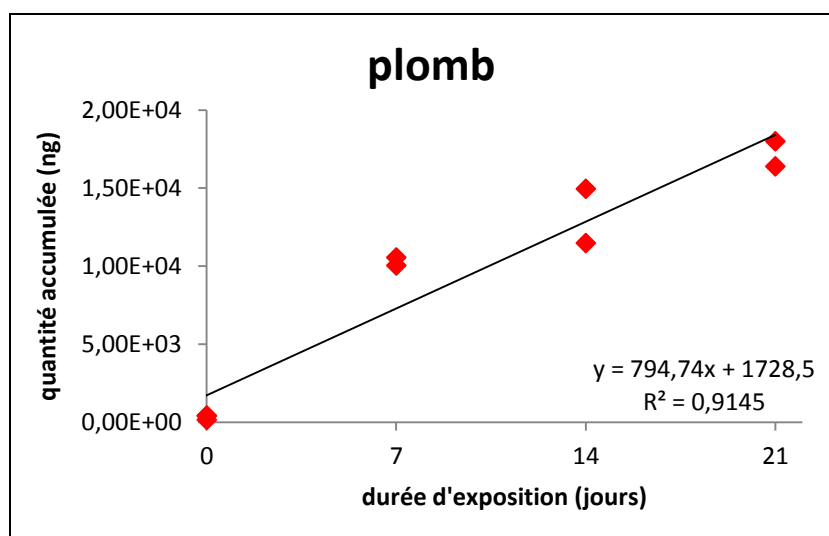


Figure 60. Exposition mélanges complexes : accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition dans le canal kérosène

Comme précédemment, le profil d'accumulation obtenu présente une accumulation linéaire du zinc, du nickel et du plomb en fonction du temps. Les concentrations en métaux injectées dans le canal kérosène étant les mêmes que celles introduites dans le canal mélange, on pourrait s'attendre à accumuler les mêmes quantités de métaux. Cependant on observe une différence ; les concentrations accumulées par les capteurs dans le système contaminé avec la coupe kérosène sont inférieures à celles accumulées par les capteurs exposés dans le système contaminé avec le mélange synthétique, et cela quel que soit le temps d'exposition et le métal concerné. Afin de mieux comparer les capacités d'accumulation des capteurs dans chacun de ces deux systèmes, nous avons calculé le rapport des coefficients des droites d'accumulation obtenues (Tableau 40).

	pente de la droite d'accumulation (ng/j)		canal mélange / canal kérosène
	canal kérosène	canal mélange	
zinc	8865,12	12339,57	1,39
nickel	5038,57	6328,43	1,26
plomb	794,74	1006,65	1,27

Tableau 40. Comparaison de l'accumulation du zinc, du nickel et du plomb par les capteurs exposés à la contamination « mélange » et à la contamination kérosène

Les capteurs accumulent donc 1,3 fois plus de métaux dans le canal mélange que dans le canal kérosène et cela pour tous les métaux. Cette différence peut s'expliquer aisément par la présence de nombreux composés dans le kérosène capable d'induire un effet de compétition. On utilise ensuite les R_s obtenus au cours de la campagne d'exposition continue afin de

calculer les concentrations en nickel, zinc et plomb labiles dans l'eau aux différents temps et de les comparer à la concentration moyenne injectée (Figure 61).

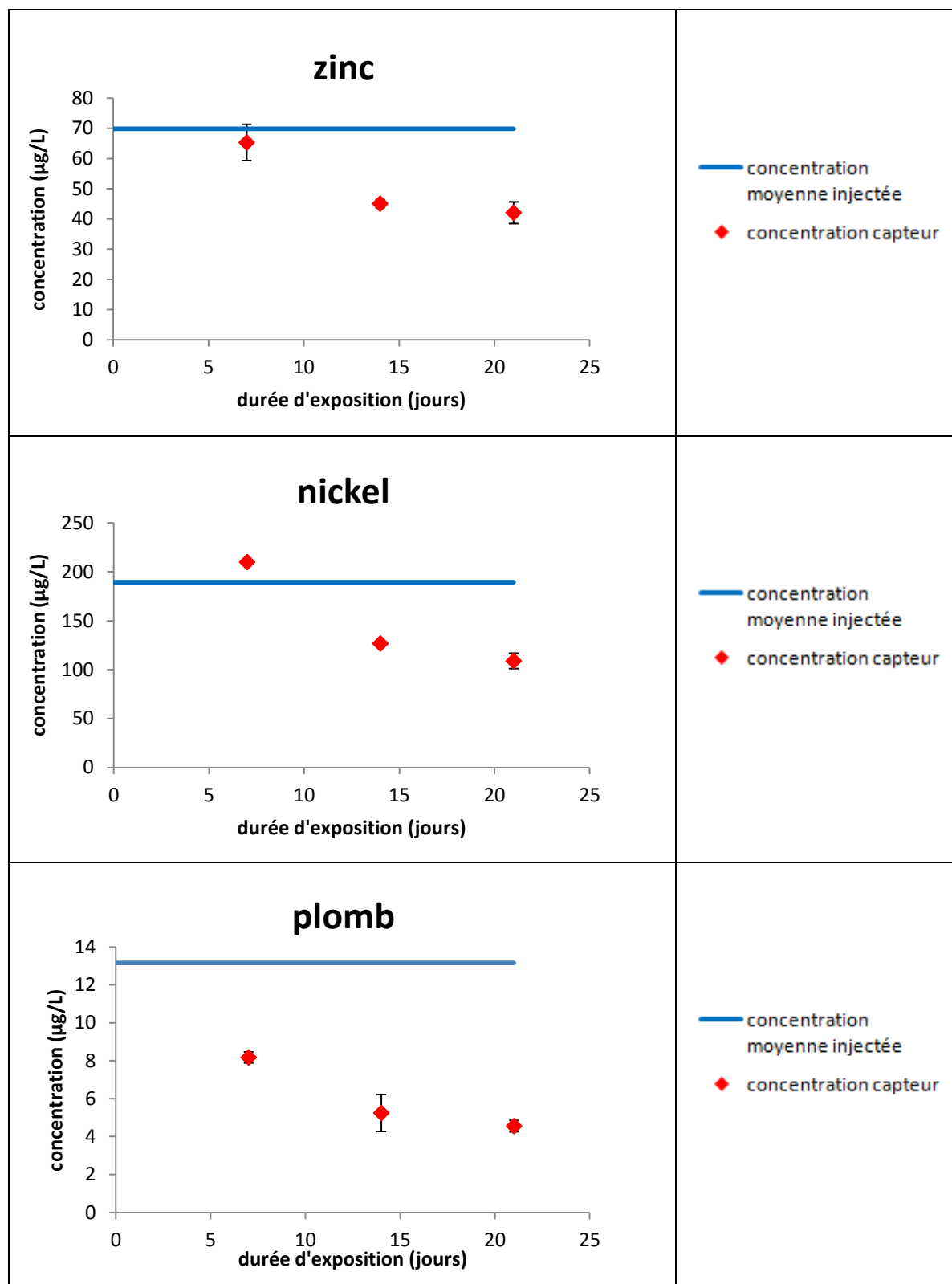
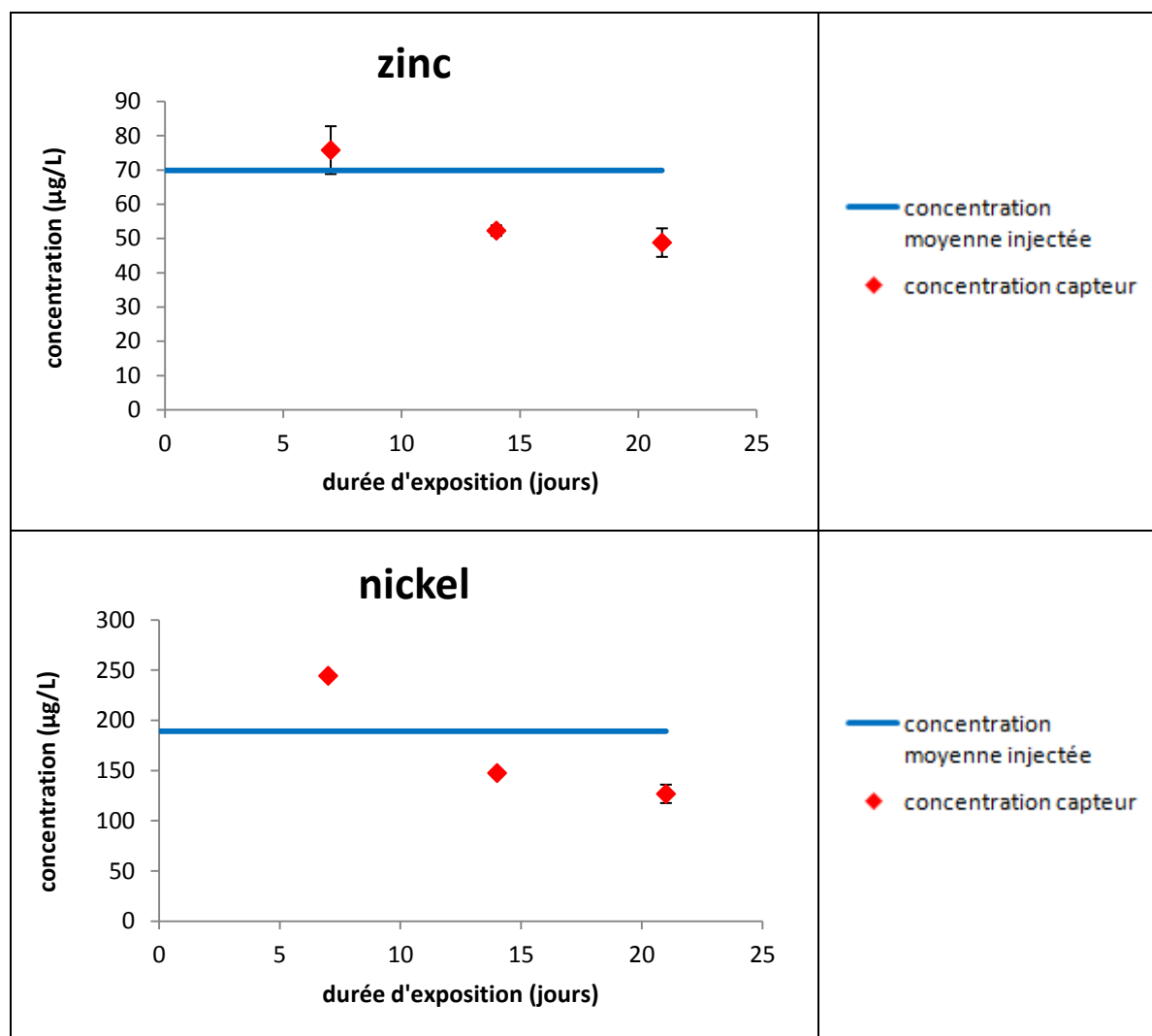


Figure 61. Exposition mélanges complexes : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de la campagne d'injection continue comparée à la concentration moyenne injectée dans le canal kérosène

Comme pour le canal mélange, on constate que bien que les capteurs présentent une accumulation linéaire du zinc, du nickel et du plomb, ils ne permettent pas de revenir aux concentrations réelles en métaux dans l'eau. En effet, les concentrations déterminées grâce aux capteurs sont inférieures aux concentrations réelles en métaux dans l'eau. Cette sous-estimation peut être imputée à la différence de composition du milieu analysé par rapport au milieu utilisé pour calibrer les capteurs. En effet, le kérosène est un mélange complexe constitué de nombreux composés capables de rentrer en compétition avec les métaux pour les sites d'adsorption de la sépiolite. Le R_s déterminé lors de la campagne d'injection continue n'est donc pas applicable à la campagne d'exposition « kérosène ». Aussi, nous avons appliqué le R_s déterminé au cours de la campagne d'injection « mélange complexe » (HAP, BTEX, alkylphénols, diuron, métaux) aux capteurs exposés dans le canal « kérosène ». Les concentrations obtenues sont représentées dans la Figure 62.



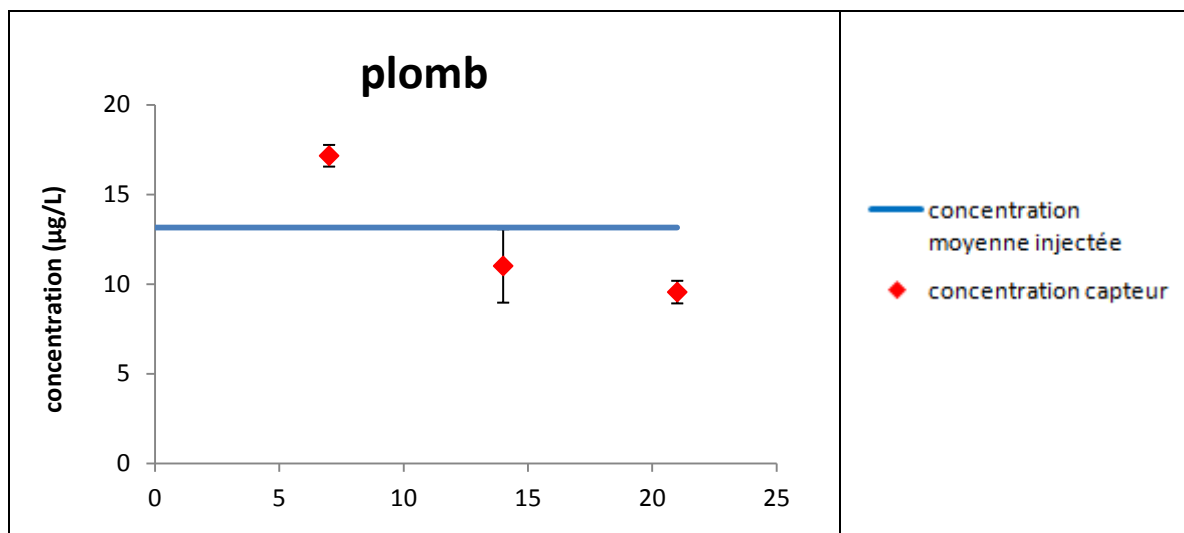


Figure 62. Exposition mélanges complexes : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de l'injection « mélange » comparée à la concentration moyenne injectée dans le canal kérosène

On constate que les concentrations obtenues en appliquant le R_s de l'injection « mélange complexe » sont plus proches des concentrations réelles mesurées dans le canal kérosène.

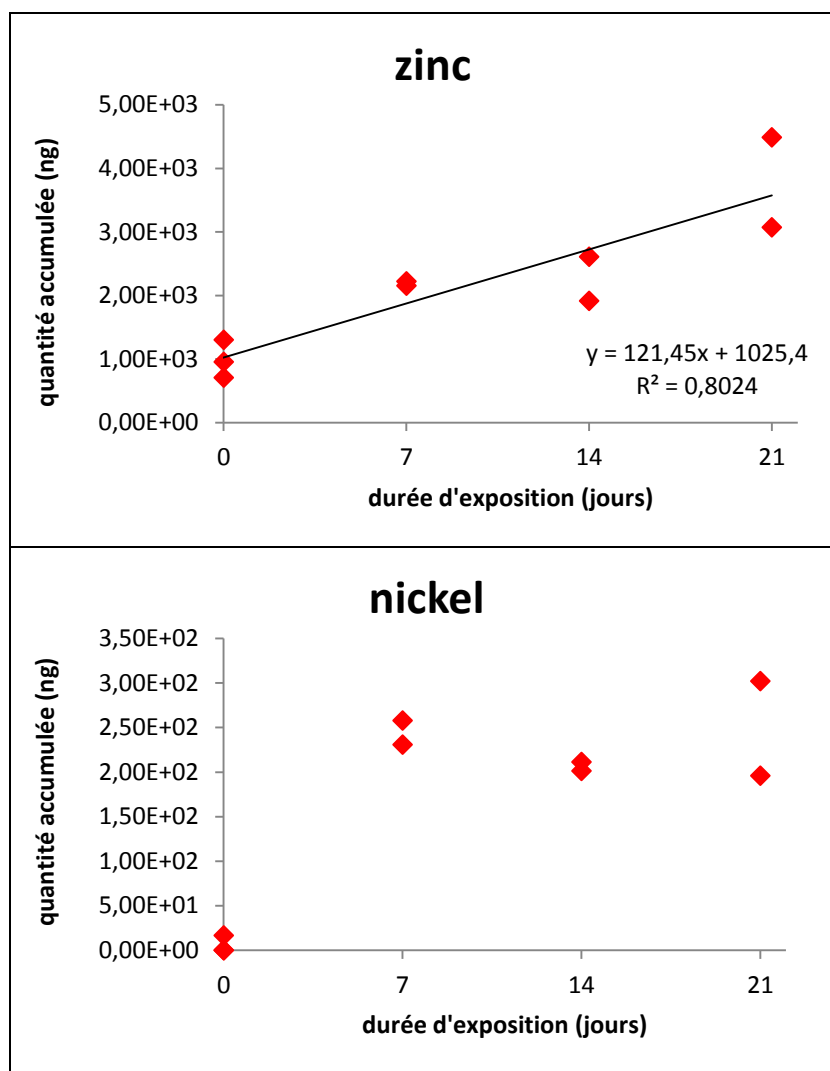
Comme pour la campagne d'injection continue, on peut déduire à partir du coefficient de la droite d'accumulation obtenue lors de l'injection mélange la valeur du R_s pour chacun des éléments étudiés. Le Tableau 41 reprend les R_s obtenus pour le zinc, le nickel et le plomb dans le canal kérosène au cours de cette campagne.

		zinc	nickel	plomb
pente (ng/j)		8865,12	5038,57	794,74
ordonnée à l'origine (ng)		11816,29	10718,00	1728,55
C_w (ng/L)		69875,00	189316,67	13150,00
M_s (ng)	7	73872,13	45987,99	7291,70
	14	135927,96	81257,97	12854,85
	21	197983,79	116527,96	18418,00
R_s (L/j)	7	0,15	0,04	0,08
	14	0,14	0,03	0,07
	21	0,14	0,03	0,07
R_s moyen (L/j)		0,14	0,03	0,07

Tableau 41. R_s moyen mesuré lors de la campagne d'injection mélanges complexes dans le canal kérosène pour le zinc, le nickel et le plomb

- Canal témoin

De la même manière, des capteurs ont été exposés dans un canal témoin où circulait uniquement de l'eau de rivière non contaminée artificiellement. Après une exposition de 7, 14 et 21 jours, ces capteurs ont été extraits en condition acide. Les quantités extraites sont représentées graphiquement sur la Figure 63.



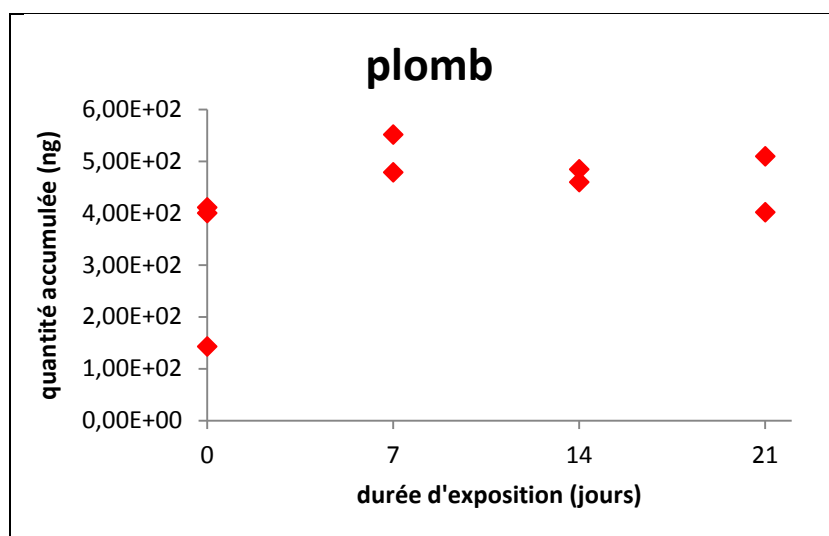
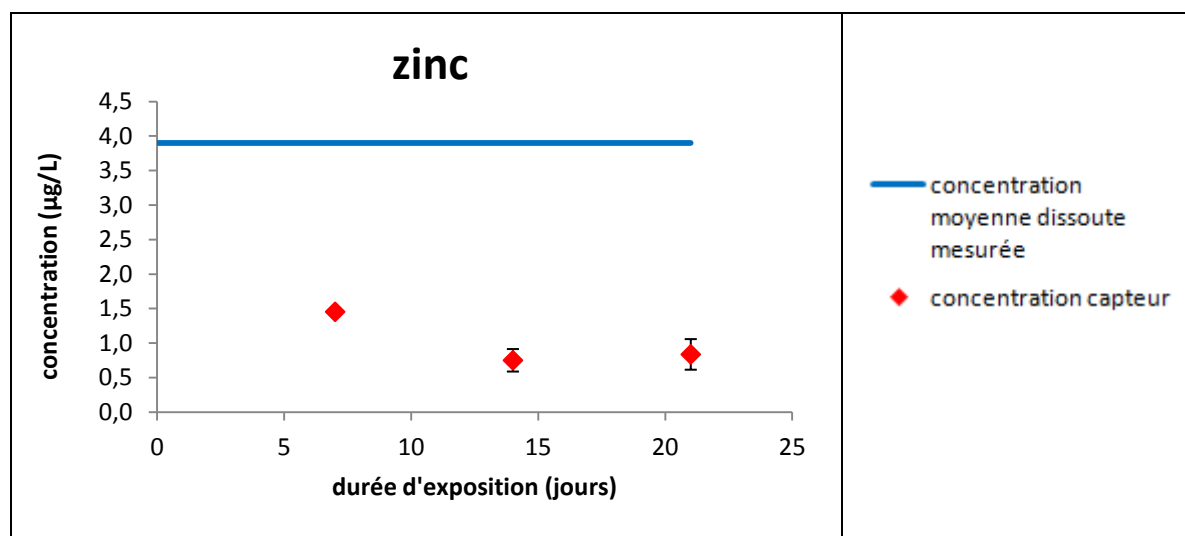


Figure 63. Exposition mélanges complexes : accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition dans le canal témoin

On constate que seul le zinc présente le profil d'accumulation attendu théoriquement, avec une augmentation linéaire de la quantité accumulée en fonction de la durée d'exposition. D'autre part, on observe que les quantités de zinc accumulées sont dix fois plus importantes que celles de nickel ou de plomb. Ces deux observations peuvent nous mener à l'hypothèse que les quantités en nickel et en plomb naturellement présentes dans l'eau de rivière utilisée pour alimenter le système sont trop faibles pour conduire à une accumulation significative dans les capteurs. Les quantités observées correspondent donc plutôt à un bruit de fond du capteur. On utilise les R_s obtenus au cours de la campagne d'exposition continue afin de calculer les concentrations en zinc, nickel et plomb labiles dans l'eau aux différents temps et de les comparer à la concentration moyenne dissoute mesurée (Figure 64).



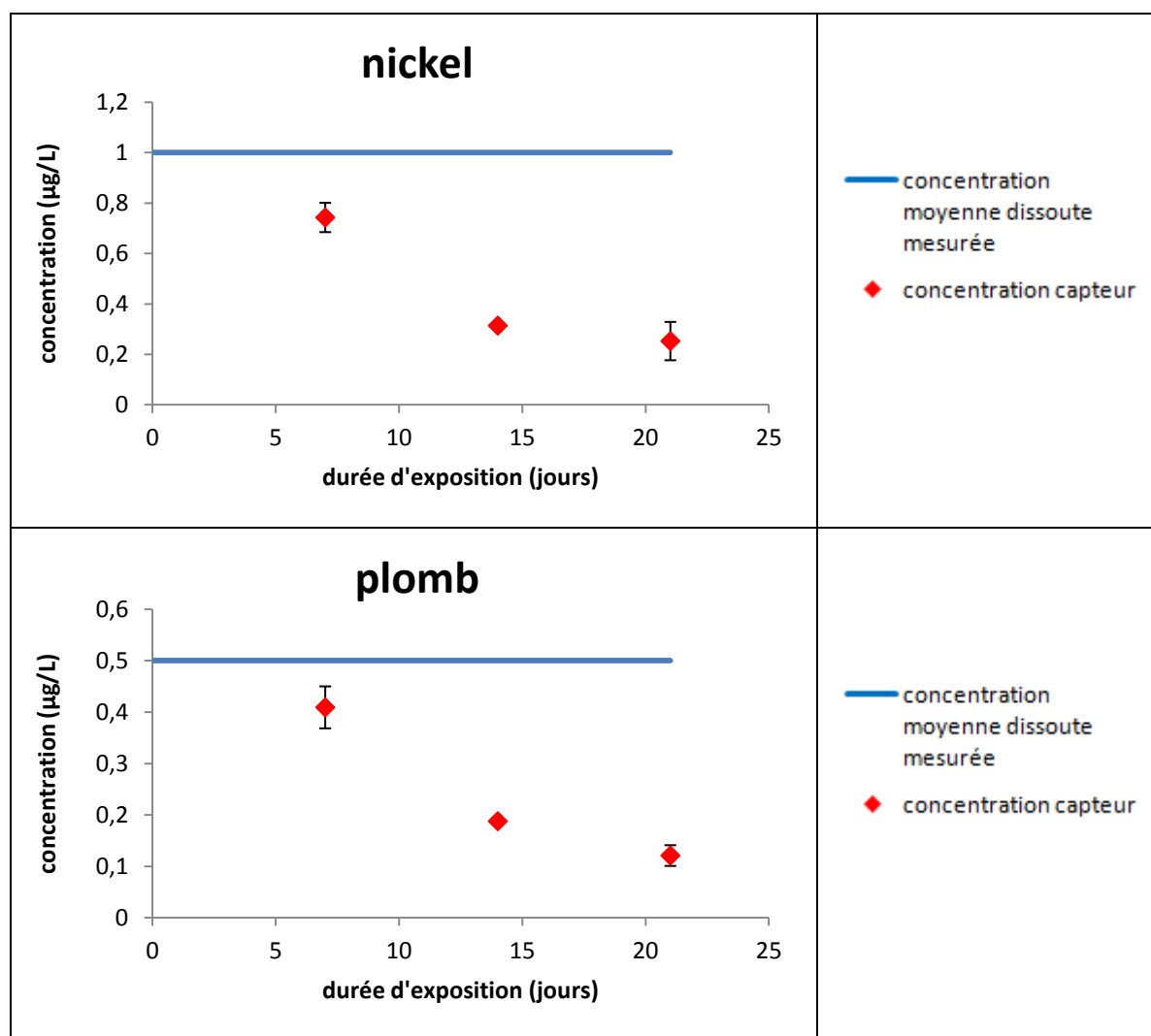


Figure 64. Exposition mélanges complexes : Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de l'injection continue comparée à la concentration moyenne dissoute mesurée dans le canal témoin

Ces résultats montrent également une sous-estimation des concentrations en zinc, nickel et plomb dans l'eau mesurées par les capteurs par rapport aux concentrations mesurées directement par l'analyse de l'eau.

1.4.b. Aspect quantitatif : les interférents affectent-ils la quantification par l'échantillonneur ? Comparaison des masses par rapport à l'exposition continue

Afin d'étudier l'influence des interférents sur les capacités d'accumulation de ces capteurs, nous avons comparé les quantités de métaux accumulées par les capteurs au bout de 21 jours d'exposition au cours des campagnes d'injection continue, d'injection du mélange complexe ainsi que de la campagne d'injection de la coupe kérosène (Figure 65). Les quantités

accumulées lors de l'injection du mélange complexe et de la coupe kérosène ont été ramenées aux concentrations accumulées lors de la campagne d'injection continue. Pour ce faire, les quantités accumulées au cours du scénario mélange complexe ont été divisées par le rapport des concentrations introduites lors de la campagne injection mélange complexe sur les concentrations introduites lors de la campagne d'injection continue. Les quantités accumulées au cours du scénario coupe kérosène ont été divisées par le rapport des concentrations introduites lors de la campagne d'injection coupe kérosène sur les concentrations introduites lors de la campagne d'injection continue.

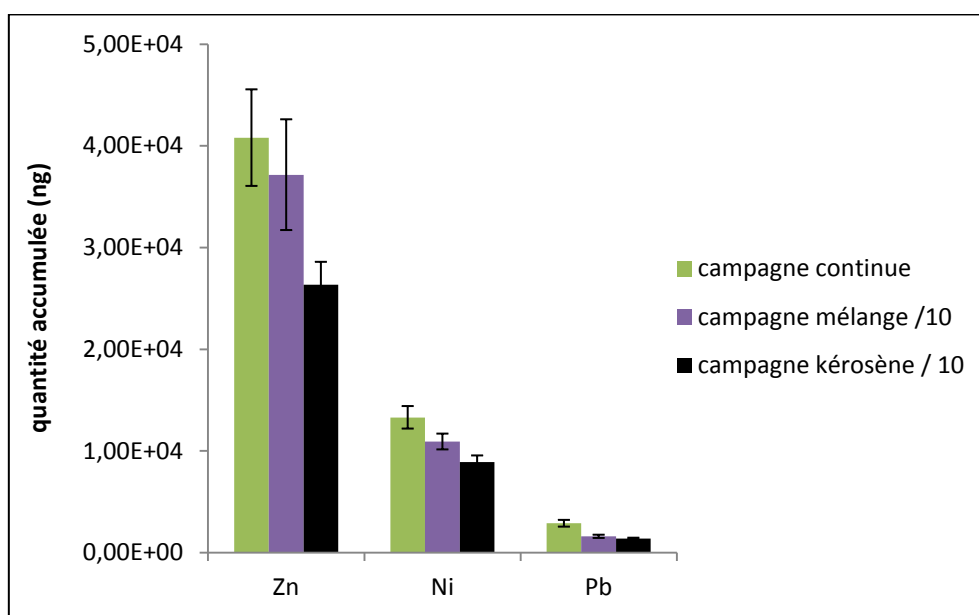


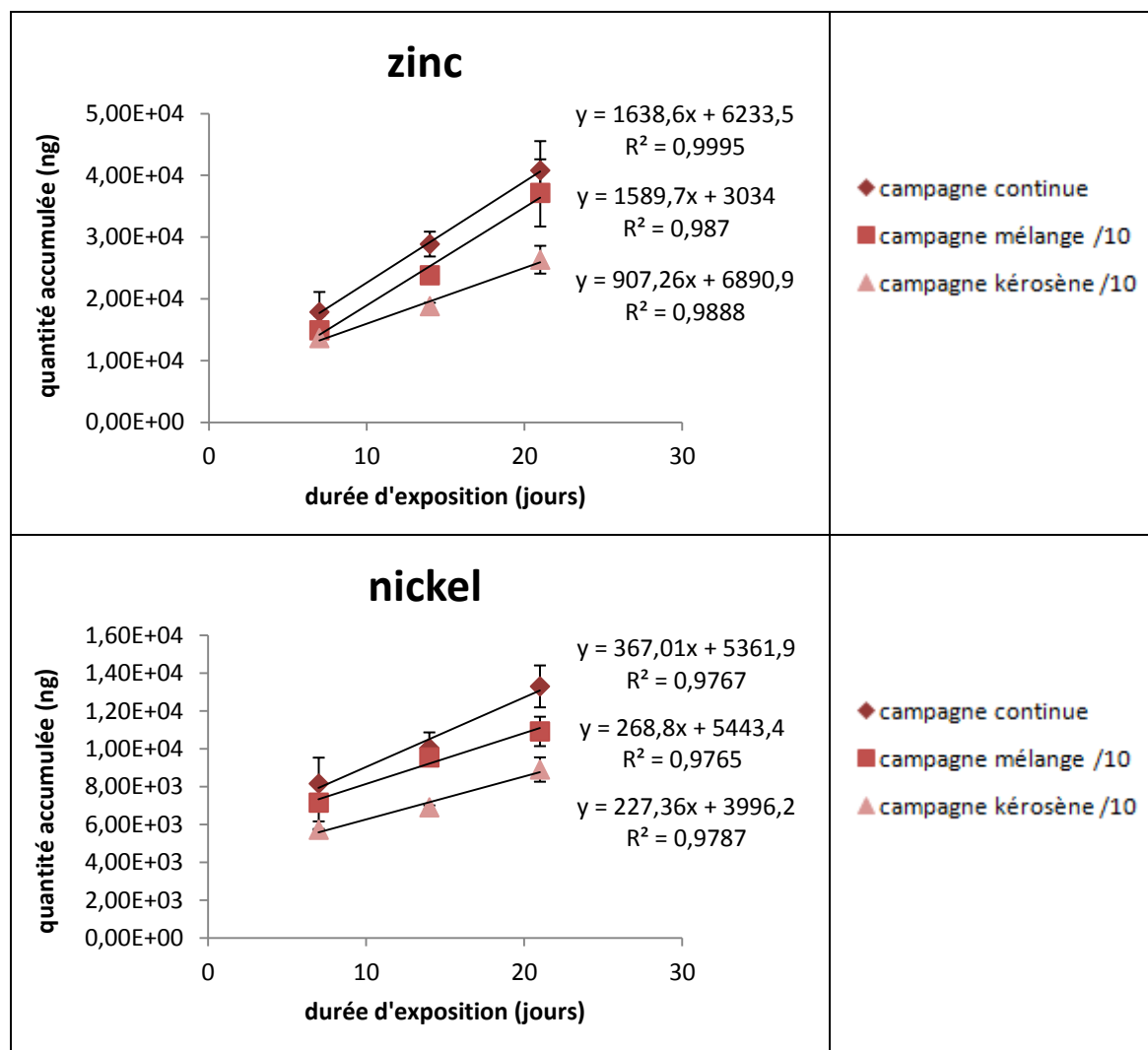
Figure 65. Comparaison des quantités de métaux accumulées dans les capteurs (ng) à T 21 durant les campagnes d'exposition continue, mélange complexe et coupe kérosène

Cette figure montre le même comportement d'adsorption quel que soit le métal étudié. En effet, on observe une moins bonne accumulation des métaux au cours de la campagne d'injection mélange qu'au cours de la campagne d'injection continue. De même, les capteurs exposés à la coupe kérosène présentent une moins bonne accumulation des métaux que les capteurs exposés au mélange complexe. On peut attribuer cet effet à la présence d'interférents dans le mélange complexe ainsi que dans la coupe kérosène qui vont rentrer en compétition avec les métaux pour les sites d'adsorption de la sépiolite. D'autre part, plus les interférents sont nombreux, moins les métaux sont efficacement adsorbés. Il est donc logique que les métaux soient moins bien adsorbés en présence de la coupe kérosène de composition plus complexe que le mélange synthétique utilisé au cours de l'injection mélange. Toutefois, au vu des écarts-types obtenus, la différence de zinc accumulé entre la campagne d'injection continue et la campagne d'injection du mélange synthétique reste peu significative.

1.5. Comparaison des résultats des rivières pilotes

1.5.a. Comparaison de la masse accumulée au cours du temps dans les échantillonneurs pour les 3 campagnes d'exposition continues

De la même manière, nous avons comparé les quantités de métaux accumulées au cours du temps pour les 3 campagnes d'injection continue (NQE, mélange complexe et coupe kérosène). Pour ce faire, les quantités accumulées lors de l'injection du mélange complexe et de la coupe kérosène ont été ramenées aux concentrations accumulées lors de la campagne d'injection continue. La Figure 66 représente les courbes d'accumulation du zinc, du nickel et du plomb après 7, 14 et 21 jours d'exposition.



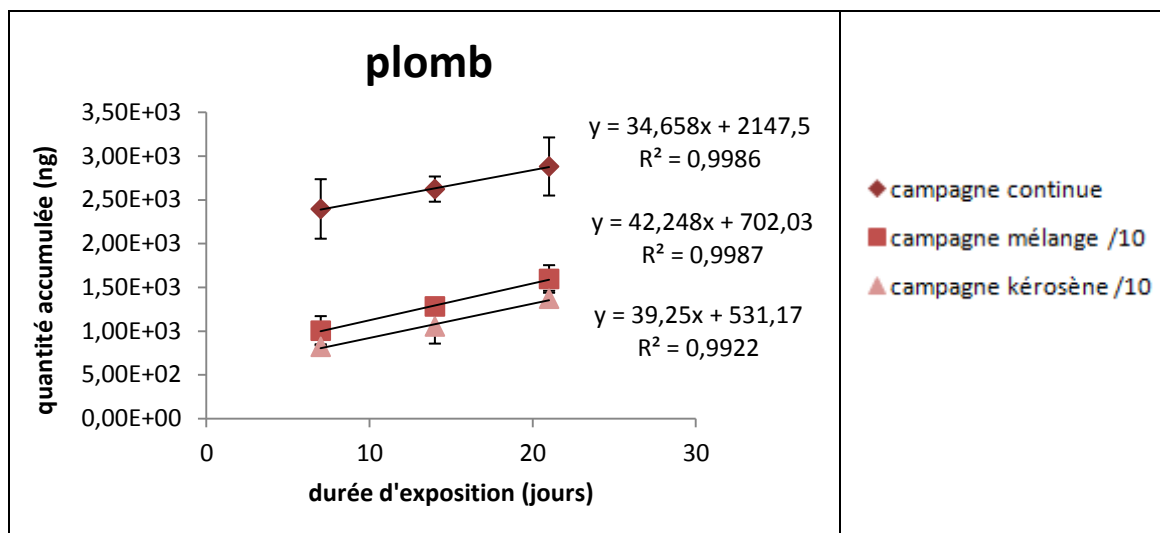


Figure 66. Comparaison des courbes d'accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) en fonction de la durée d'exposition obtenues au cours des 3 campagnes d'injection continue (NQE, mélange complexe, coupe kérosène)

Les droites d'accumulation ainsi obtenues confirment que quel que soit le temps d'exposition, l'accumulation des métaux est plus importante dans les capteurs exposés à la solution métallique de concentration NQE que dans les capteurs exposés au mélange complexe, tout comme l'accumulation dans les capteurs exposés au mélange complexe est plus importante que l'accumulation dans les capteurs exposés à la coupe kérosène. Cette différence est d'autant plus remarquable que la durée d'exposition des capteurs est plus importante. Ainsi la contribution de l'effet de compétition dû à la présence d'interférents dans le milieu analysé est de plus en plus importante avec le temps d'exposition.

1.5.b. Comparaison à T21 de la masse accumulée dans tous les scénarios

Pour finir, les capacités d'accumulation des capteurs lors des différents scénarios d'exposition ont été comparées. Aussi les concentrations accumulées au cours de la campagne d'injection mélange complexe ainsi qu'au cours de la campagne d'injection de la coupe kérosène ont été ramenées aux concentrations accumulées lors de la campagne d'injection continue (solution métallique de concentration NQE). L'histogramme (Figure 67) représente les quantités moyennes accumulées par les capteurs exposés 21 jours au cours des campagnes d'injection continue, d'exposition accidentelle et d'injection discontinue d'une solution métallique de concentration NQE, ainsi qu'au cours de l'injection continue d'un mélange complexe synthétique et de l'injection d'une coupe kérosène.

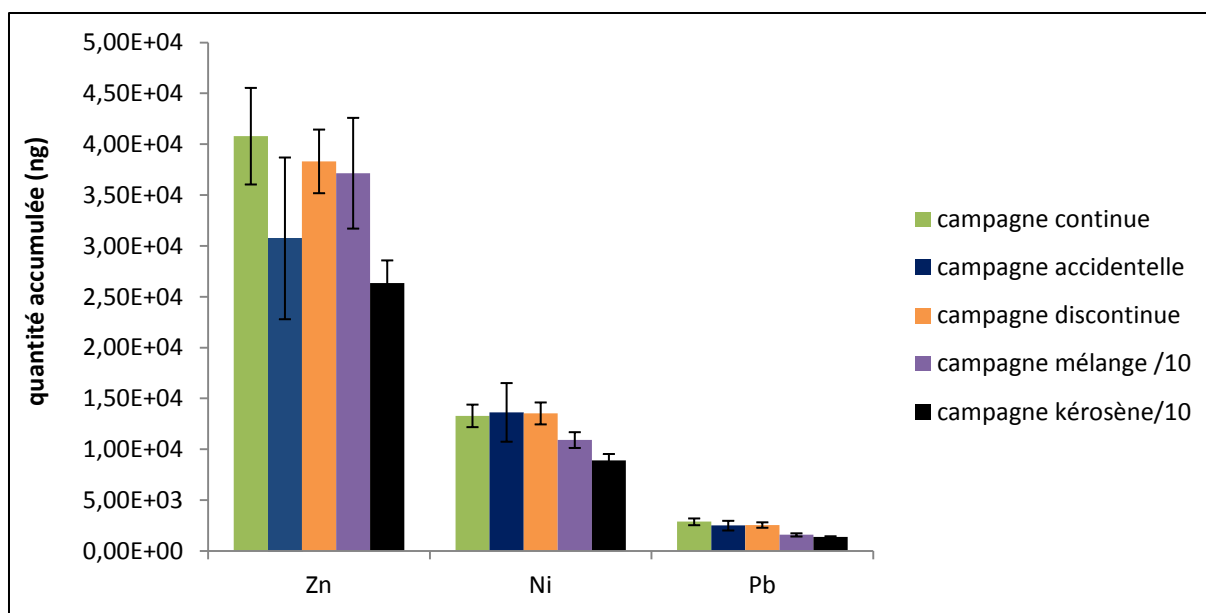


Figure 67. Comparaison des quantités de métaux accumulées dans les capteurs (ng) à T 21 durant les campagnes d'exposition continue, accidentelle, discontinue, mélange complexe et coupe kérosène

Si les profils d'accumulation du nickel et du plomb sont logiques, celui du zinc est plus complexe. En effet pour le nickel et pour le plomb, la comparaison des campagnes d'injection montre que ces capteurs présentent des capacités d'accumulation égales pour les 3 scénarios de contamination (continue, discontinue, accidentelle). Ainsi le scénario n'a pas d'influence sur la quantité de métaux accumulée dans le capteur. Seule la quantité totale injectée rentre en considération. Par contre la différence de quantité accumulée entre ces campagnes et la campagne d'injection mélange complexe et coupe kérosène met en évidence un phénomène de compétition avec les autres contaminants présents dans le milieu analysé. Plus les composés présents dans le milieu sont divers et nombreux, plus la compétition est importante.

Pour le zinc, les écarts-types obtenus ne nous permettent pas de conclure de manière aussi certaine quant au profil d'accumulation observé. En effet si on observe que la quantité accumulée au cours de la campagne d'exposition accidentelle est moins importante que les quantités accumulées au cours des campagnes d'exposition continue et discontinue, cette différence reste peu significative au vu des écarts-types obtenus pour cette campagne. D'autre part, les écarts-types obtenus ne nous permettent pas de différencier la quantité de zinc accumulée au cours des campagnes d'exposition réalisées à la concentration NQE et la campagne d'injection du mélange complexe. Seule la quantité de zinc accumulée au cours de la campagne d'injection de la coupe kérosène est significativement différente des quantités accumulées au cours des autres campagnes d'injection.

2. Diuron

Les capteurs exposés à la contamination continue de AKP et de diuron à la concentration NQE ont été extraits par micro-onde dans le dichlorométhane. Le Tableau 42 reprend les quantités moyennes de diuron extraites de ces capteurs et les écarts-types calculés à partir des triplicats réalisés. Ces données ont été traitées pour établir une courbe d'accumulation du diuron par la sépiolite en fonction du temps d'exposition représentée Figure 68.

	durée d'exposition (jours)	quantité accumulée moyenne (ng)	écart-type (ng)
	0	0,04	-
	7	8,30	2,55
	14	12,56	0,72
	21	14,09	0,40
amont	21	1,33	-

Tableau 42. Quantité de diuron accumulée par les capteurs au cours de la campagne « injection continue » dans le canal NQE

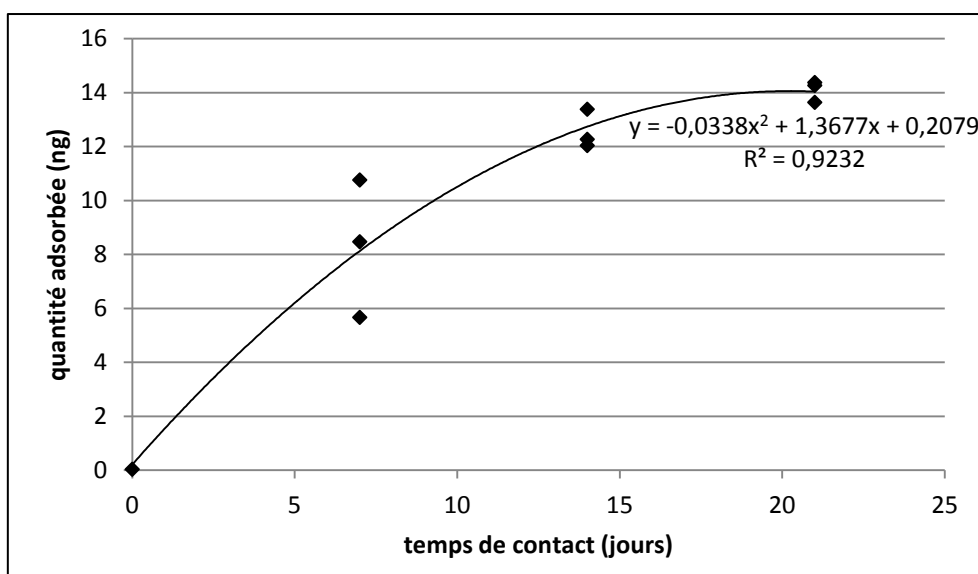


Figure 68. Profil d'accumulation du diuron au cours de la campagne « injection continue » dans le canal NQE

On observe un profil d'accumulation plus proche de la curvi-linéarité que de la linéarité avec une accumulation de moins en moins importante avec le temps d'exposition. Ce comportement ne semble pas pouvoir être imputé au développement du biofouling étant donné le profil d'accumulation linéaire présenté par le zinc et le nickel sur des échantillonneurs dotés de la même phase adsorbante et des mêmes membranes en PES. Ce

profil d'accumulation curvilinéaire est donc plutôt caractéristique de l'état d'équilibre atteint par le capteur au bout de 21 jours d'exposition dans les canaux.

3. HAP

Les capteurs exposés lors de la campagne d'injection continue dans le canal contaminé en HAP à la concentration NQE ont été extraits. Différentes techniques ont été envisagées dans le but d'extraire les HAP adsorbés sur la sépiolite ; l'extraction par solvant sur cartouche, l'extraction accélérée par solvant (ASE) (cf. partie A.2.3.). Dans un premier temps la technique d'extraction sur cartouche a été appliquée en utilisant du dichlorométhane. Le Tableau 43 reprend les quantités en ng de composés extraites à partir des capteurs exposés sans lyophilisation préalable de la phase.

	quantité accumulée moyenne (ng)			écart-type (ng)		
	7 jours	14 jours	21 jours	7 jours	14 jours	21 jours
naphtalène	3,55	4,18	3,99	0,41	1,19	1,00
anthracène	3,63	2,55	1,43	5,14	1,17	1,28
chrysène	3,48	0,57	<LD	2,92	1,80	-
benzo(a)pyrène	<LD	0,47	<LD	-	0,81	-

Tableau 43. Quantité de HAP extraite des capteurs avec la technique d'extraction par solvant sur colonne

On constate d'une part que seul des traces de HAP sont extraites à partir de ces capteurs, d'autre part que la quantité accumulée n'augmente pas avec le temps d'exposition. Deux hypothèses permettent d'expliquer ces résultats ; soit les capteurs ne sont pas adaptés à l'échantillonnage des HAP et n'ont donc pas accumulé de HAP dans la sépiolite, soit la technique d'extraction par solvant sur colonne n'est pas suffisamment efficace pour extraire les HAP adsorbés sur la sépiolite. Aussi les mêmes échantillons ont été repris puis extraits par ASE. De la même manière, les échantillons n'ont pas été lyophilisés avant de procéder à l'extraction. Le Tableau 44 reprend les quantités en ng de composés extraites à partir des capteurs.

	quantité accumulée moyenne (ng)			écart-type (ng)		
	7 jours	14 jours	21 jours	7 jours	14 jours	21 jours
naphtalène	<LD	<LD	<LD	-	-	-
anthracène	1,19	0,60	0,59	0,94	0,52	0,20
chrysène	0,68	0,38	0,55	0,34	0,33	0,11
benzo(a)pyrène	<LD	<LD	<LD	-	-	-

Tableau 44. Quantité de HAP extraite des capteurs par ASE

Si l'extraction ASE réalisée sur de la phase contaminée s'est avérée efficace (cf partie A.2.3.b), appliquée à la sépiolite exposée en mésocosme, cette technique n'a pas permis d'extraire plus de HAP de la sépiolite que la technique d'extraction par solvant sur cartouche. Ainsi la faible quantité extraite s'explique donc plus par une mauvaise accumulation dans les capteurs exposés que par la technique d'extraction utilisée. Deux paramètres peuvent être responsables de cette mauvaise accumulation des HAP dans l'échantillonneur : les capacités de rétention de la sépiolite pour les HAP étudiés (cf partie A.1.3.b.) et une mauvaise diffusion des composés de la phase aqueuse vers la phase réceptrice due à la membrane en PE qui constitue le dispositif. En effet les HAP, de par leur nature hydrophobe peuvent s'accumuler dans la membrane en PE. Afin de vérifier la part de HAP sorbée sur la membrane, les membranes en PE des dispositifs immergés au cours de la campagne d'exposition continue dans le canal contaminé en HAP à la concentration NQE ont été extraites. Pour ce faire, les deux membranes qui constituent chacun des dispositifs ont été rassemblées et extraites au cyclohexane (annexe 6). Le Tableau 45 reprend les quantités de HAP extraites à partir des deux membranes de chaque capteur en ng.

	quantité accumulée moyenne (ng)			écart-type (ng)		
	7 jours	14 jours	21 jours	7 jours	14 jours	21 jours
naphtalène	43,19	44,39	47,47	12,65	4,75	2,27
anthracène	221,97	253,14	221,88	46,36	27,87	55,08
chrysène	177,22	191,06	196,36	27,20	28,50	46,75
benzo(a)pyrène	60,20	67,39	76,32	6,78	11,84	9,33

Tableau 45. Quantité de HAP extraite des membranes en PE

Au vu de ces résultats, on constate que le dispositif sous cette forme n'est pas adapté à l'échantillonnage des HAP. En effet, les composés s'adsorbent plus facilement sur la membrane en PE que sur la sépiolite. Aussi il serait intéressant d'essayer de combiner d'autres types de membranes à la sépiolite afin de voir si ces combinaisons permettent d'obtenir une meilleure accumulation des HAP dans la sépiolite.

4. Conclusion des campagnes d'injection en mésocosme

Les expériences réalisées en mésocosmes en exposant ces nouveaux échantillonneurs à une contamination métallique ont montré des résultats très prometteurs. Soumis à une contamination continue, ces capteurs ont montré une accumulation linéaire du zinc, du nickel et du plomb. La campagne d'injection accidentelle a également permis de mettre en évidence la capacité de ces capteurs à intégrer un pic de contamination. Les capteurs à base de sépiolite constituent donc une alternative intéressante aux DGT. En plus d'utiliser une phase peu coûteuse, ils sont faciles à préparer ainsi qu'à extraire. De plus ils ne requièrent pas une extraction directement après la fin de l'exposition à partir du moment où ils sont congelés. Cependant, comme pour la plupart des échantillonneurs, les capteurs à base de sépiolite nécessitent une calibration préalablement à l'exposition et plus les conditions du milieu diffèrent des conditions utilisées lors de la calibration, plus les concentrations estimées par ces capteurs diffèrent des concentrations dissoutes moyennes intégrées. Il est donc important d'utiliser un milieu similaire au milieu étudié pour calibrer ces capteurs.

Les résultats des expositions aux contaminants organiques ont montré des différences en fonction des classes de molécules étudiées. Les échantillonneurs exposés à une contamination continue en diuron ont montré une accumulation curvilinéaire. Ainsi les capteurs utilisant de la sépiolite comme phase adsorbante et une membrane en PES sont capables d'accumuler les pesticides comme les métaux, et cela sans modification de la phase adsorbante ni de la membrane. Toutefois l'accumulation curvilinéaire du diuron est caractéristique d'un état d'équilibre atteint par les capteurs au bout de 21 jours d'exposition dans les canaux. Aussi il serait nécessaire de diminuer la durée d'exposition de ces capteurs dans le but d'échantillonner le diuron.

Concernant les HAP, l'extraction des capteurs exposés à une contamination continue de concentration NQE ne s'est pas révélée concluante. Les faibles quantités extraites de la sépiolite ont montré que le dispositif sous la forme sépiolite-membrane en PE ne permet pas d'accumuler efficacement les HAP dans la sépiolite. Dans le cadre d'une poursuite de ce projet, il serait intéressant d'utiliser d'autres membranes afin de vérifier si on obtient alors un échantillonnage plus efficace pour ce type de composés.

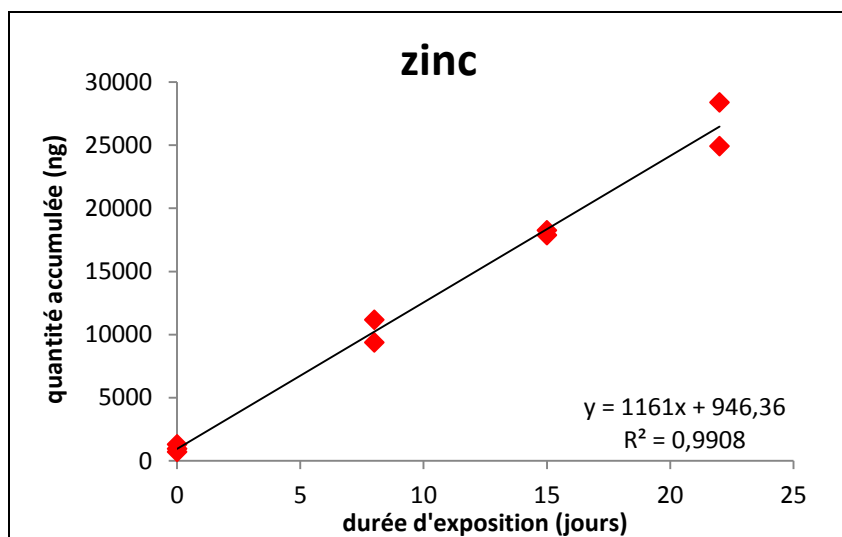
Partie C.

Application des nouveaux échantillonneurs sur site industriel et naturel

1. Application en site industriel

1.1. Aspect modèle : le modèle est-il applicable en site industriel ? Comparaison des cinétiques d'accumulation réalisées en mésocosme et en site industriel.

Une cinétique d'accumulation a été réalisée en site industriel. Des capteurs ont été exposés 7, 15 et 22 jours directement dans le site industriel de Grandpuits en amont du pipeline Grandpuits-Melun (point bassin). La Figure 69 représente les quantités de zinc, nickel et plomb accumulées en fonction du temps d'exposition dans les capteurs.



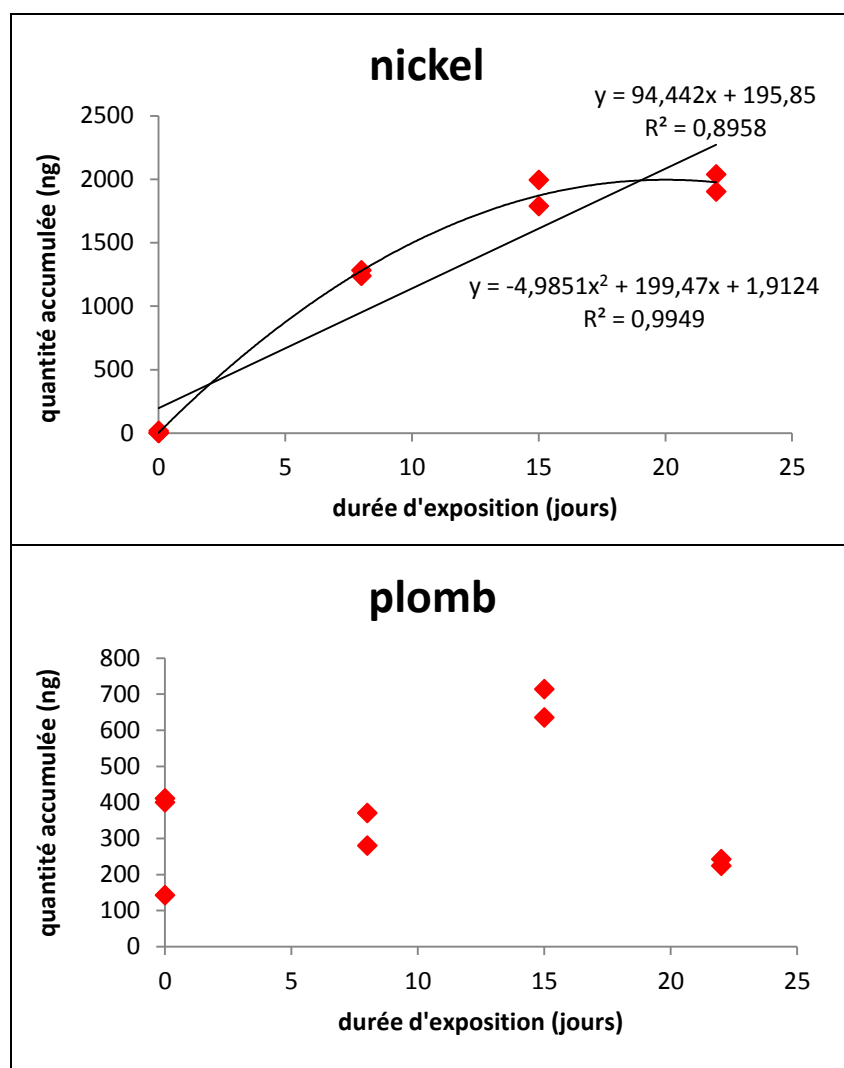


Figure 69. Accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition au point bassin

Comme préalablement observé pour les scénarios d'injection continue testés en mésocosme, le zinc présente un profil d'accumulation linéaire en fonction du temps d'exposition. Cependant on constate que les quantités accumulées sont environ 2 fois moins importantes que dans la campagne d'injection continue alors que la concentration moyenne en nickel dans le bassin est d'environ 11,4 µg/L contre 9,7 µg/L lors de l'injection continue (Tableau 46). On peut donc penser que la composition du milieu dans le bassin fait intervenir divers composés présents en importante concentration (comme ceux de la coupe kérosène) capables de rentrer en compétition avec les métaux pour les sites d'adsorption de la sépiolite, entraînant ainsi une diminution de l'adsorption des métaux.

L'accumulation du nickel quant à elle présente un profil différent de celui observé au cours des campagnes d'injection continue en mésocosme. En effet, on observe une accumulation

nettement curvilinéaire qui signifie qu'à 22 jours d'exposition, nos capteurs ont atteint un état d'équilibre.

En ce qui concerne le plomb, hormis le point correspondant à une quantité adsorbée de 700 ng à 15 jours d'exposition, la quantité de plomb accumulée dans les capteurs est constante à 300-400 ng quelle que soit la durée d'exposition. Cette incapacité des capteurs à quantifier le plomb s'explique aisément par les faibles concentrations mesurées dans le bassin. En effet, la mesure du dissous au point de prélèvement a montré que le plomb était présent dans le bassin du site industriel à une concentration inférieure à 0,2 µg/L (Tableau 46).

temps (j)	concentration (µg/L)		
	zinc	nickel	plomb
0	13,4	14,7	4,2
1	6,6	12,8	0,1
3	14,0	16,7	0,1
4	14,2	15,5	0,1
7	7,0	14,2	0,5
8	11,5	14,7	0,1
9	14,7	13,0	0,4
10	32,8	11,4	0,2
14	4,9	7,8	0,1
14	10,1	15,1	0,1
16	11,8	11,0	0,1
17	8,1	11,5	0,1
20	7,8	9,7	0,1
21	8,6	17,0	0,1
22	6,1	14,8	0,1

Tableau 46. Concentrations mesurées dans le dissous au point bassin

1.2. Aspect quantitatif : discussion des résultats quantitatifs obtenus en site industriel

Les R_s obtenus au cours de la campagne d'injection continue à la concentration NQE sont utilisés afin de revenir aux concentrations mesurées par les capteurs au point bassin du site industriel. Ces concentrations mesurées par les capteurs après 8, 15 et 22 jours d'exposition dans le bassin sont comparées à la concentration moyenne intégrée (Figure 70). La concentration dissoute moyenne intégrée est calculée d'après les mesures du dissous effectuées (Tableau 46).

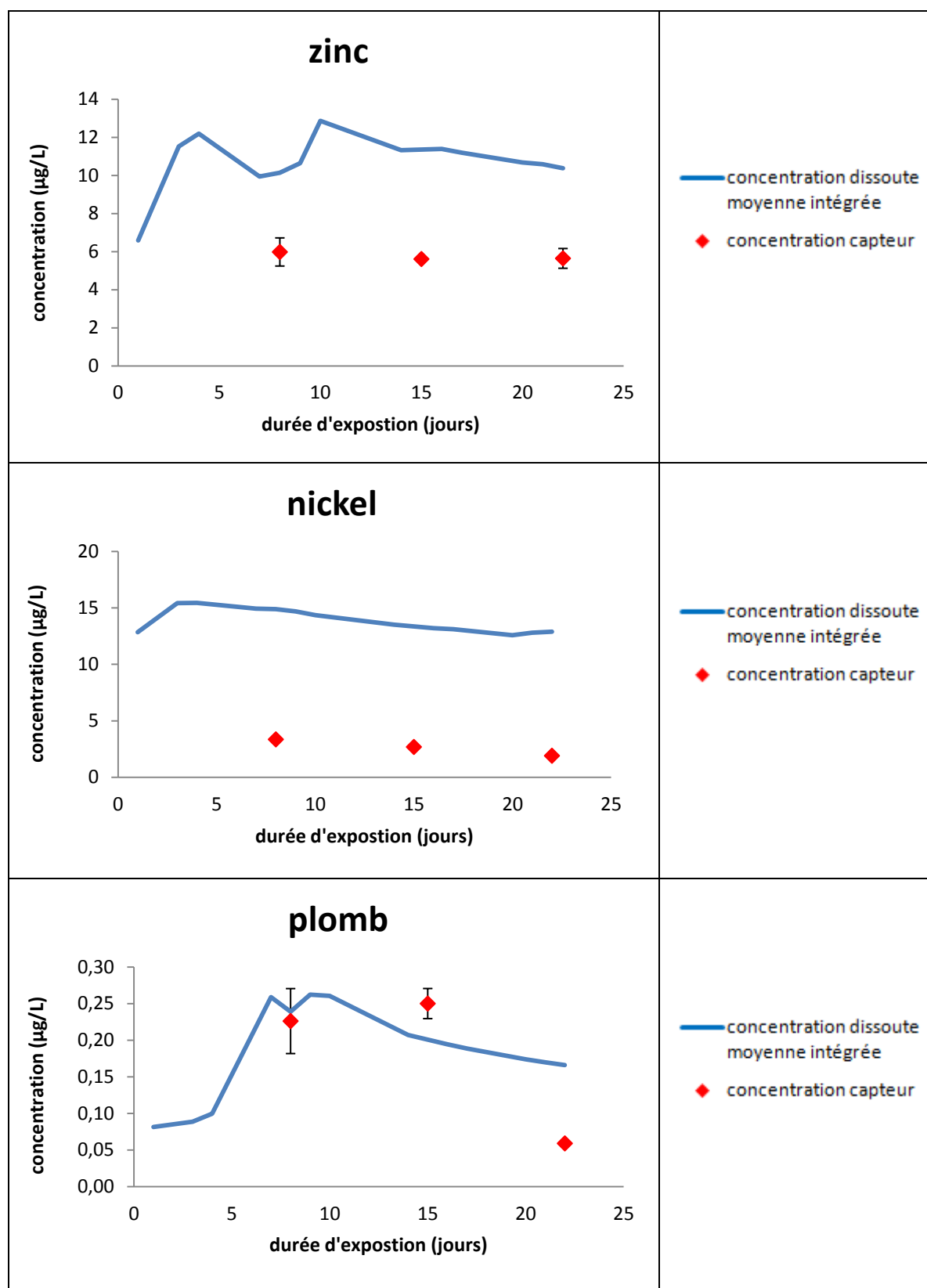
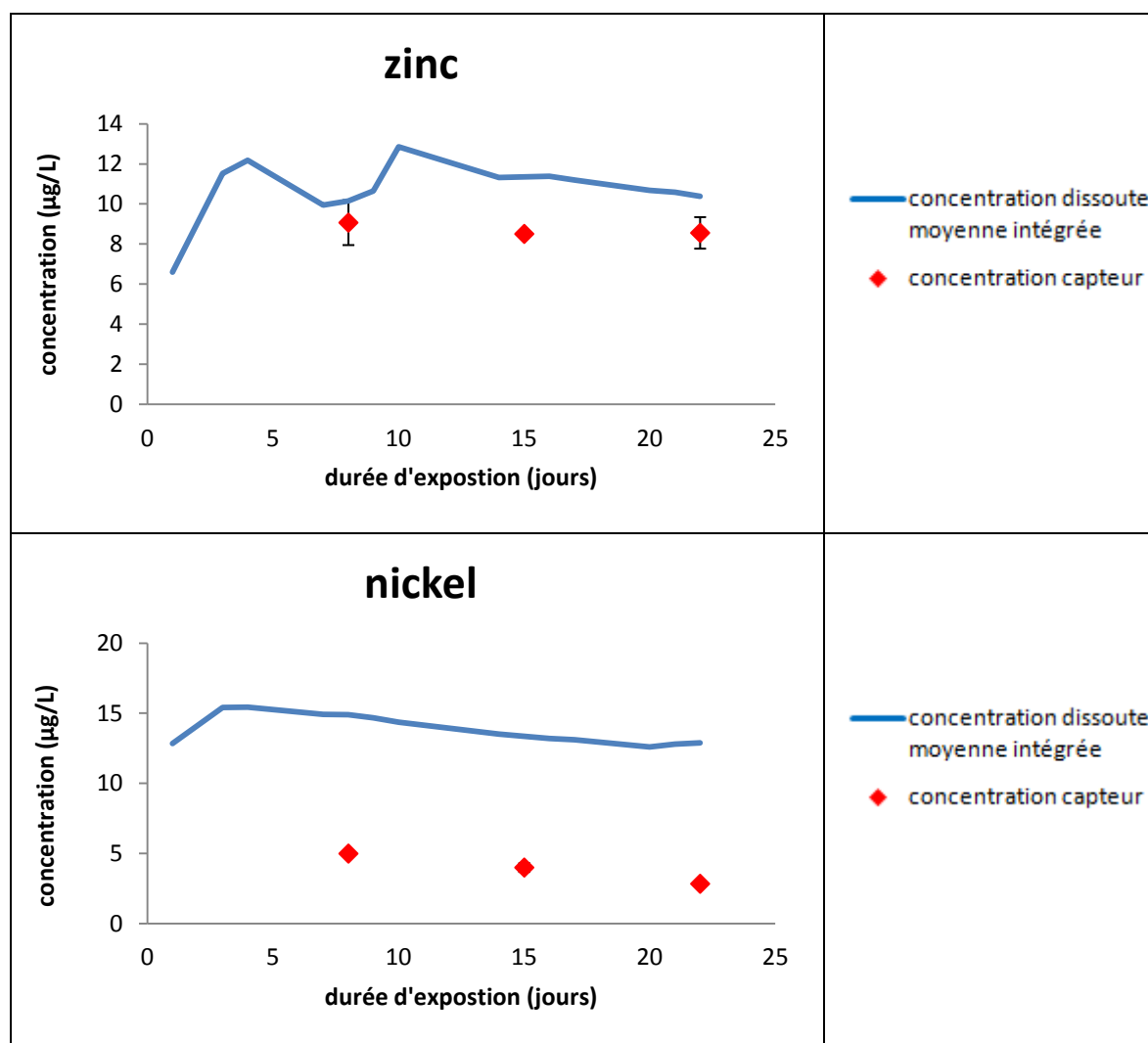


Figure 70. Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de l'injection continue comparée à la concentration dissoute moyenne intégrée au point bassin

On observe une sous-estimation des concentrations en zinc et en nickel probablement due à l'utilisation de conditions différentes par rapport à la calibration mais aussi à la présence de divers composés capables de rentrer en compétition avec les métaux pour les sites d'adsorption de la sépiolite. Dans le cas du nickel, cette sous-estimation peut être aggravée par l'utilisation du R_s qui n'est pas applicable étant donné l'accumulation curvilinéaire (Figure 69) de cet élément dans les capteurs exposés dans le bassin.

Afin de supprimer la contribution de l'effet de compétition sur la sous-estimation des concentrations, nous avons représenté la concentration en zinc, nickel et plomb mesurée par les capteurs après 8, 15 et 22 jours d'exposition en utilisant le R_s déterminé lors de l'injection de la coupe kérosène et nous l'avons comparé à la concentration moyenne intégrée (Figure 71).



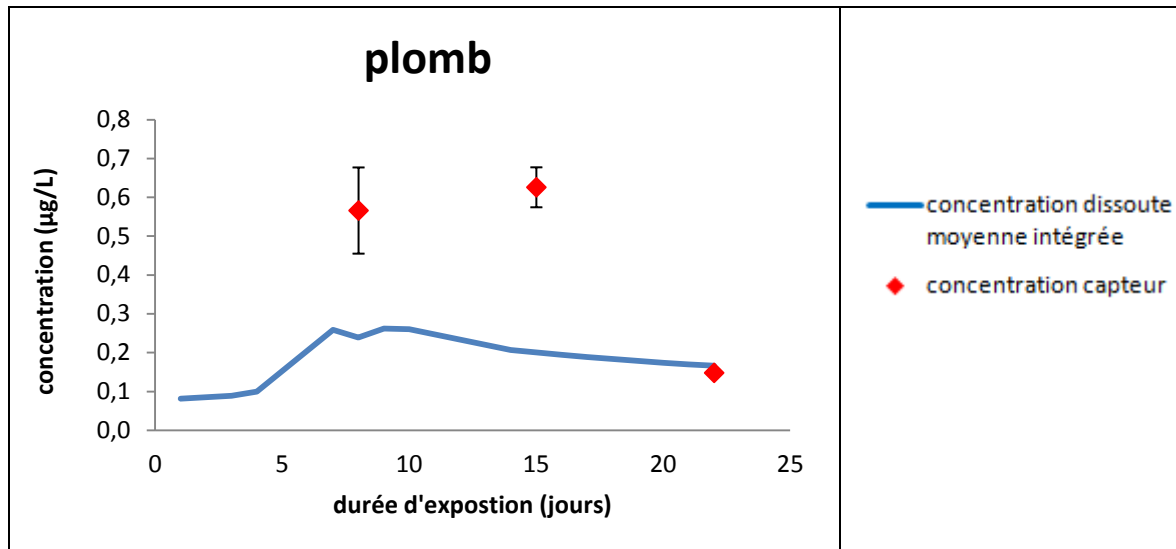


Figure 71. Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de l'injection coupe kérosène comparée à la concentration dissoute moyenne intégrée au point bassin

On constate que dans le cas du zinc, l'utilisation de ce R_s a pour effet de minimiser la sous-estimation de la concentration. Les concentrations ainsi déterminées par les capteurs présentent une bonne corrélation avec la concentration dissoute moyenne intégrée. Par contre l'utilisation de cette calibration n'est pas pertinente pour le nickel, ce qui confirme que dans le cas de ce métal, d'autres paramètres rentrent en compte dans la sous-estimation de la concentration (non-linéarité de l'accumulation de ce métal dans les capteurs exposés dans le bassin).

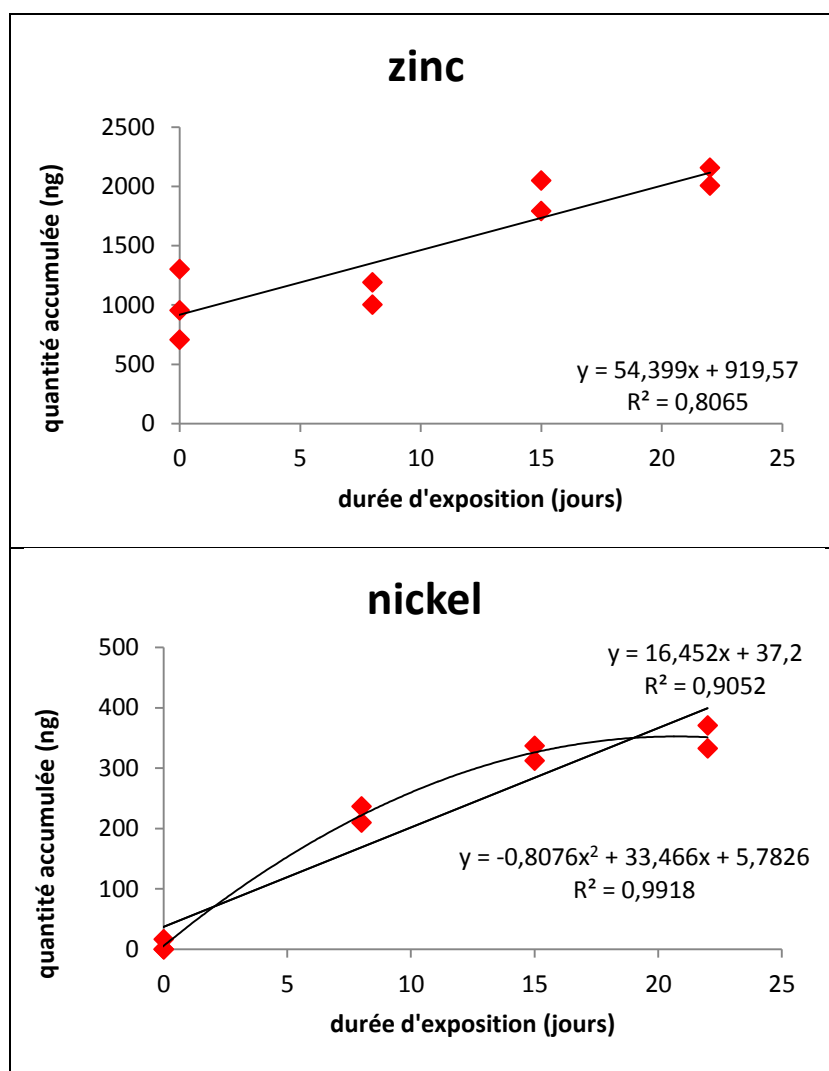
Pour le plomb, l'utilisation du R_s obtenu lors de la campagne d'injection de la coupe kérosène, conduit à une surestimation de la concentration par rapport à la concentration dissoute moyenne intégrée.

2. Application en site naturel

2.1. Aspect modèle : le modèle est-il applicable en site naturel ?

Comparaison des cinétiques d'accumulation réalisées en mésocosme et en site naturel.

Parallèlement à l'étude réalisée sur site industriel (partie C.1), une cinétique d'accumulation a été réalisée en site naturel. Des capteurs ont été exposés 7, 15 et 22 jours dans la Seine en sortie du pipeline Grandpuits-Melun (point aval 2m). La Figure 72 représente les courbes d'accumulation du zinc, du nickel et du plomb en fonction du temps d'exposition dans les capteurs positionnés dans la Seine.



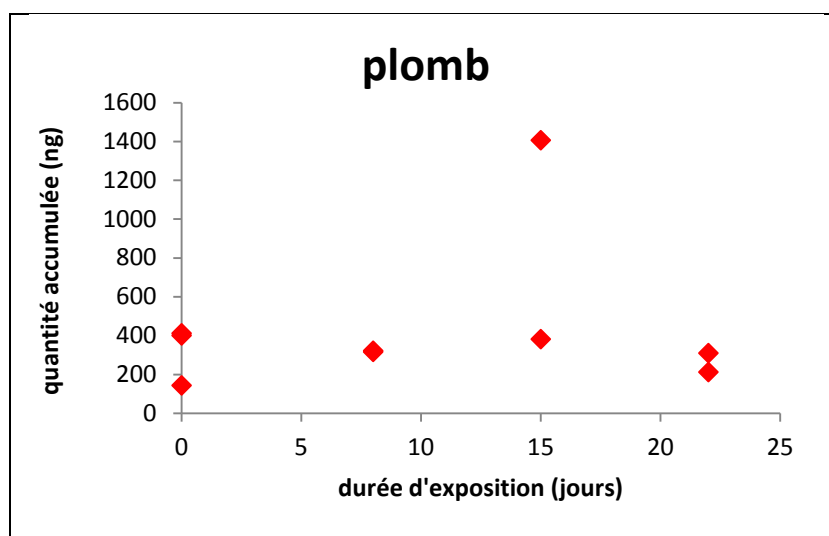


Figure 72. Accumulation du zinc, du nickel et du plomb (en ng) dans les capteurs à base de sépiolite en fonction de la durée d'exposition au point aval 2m

Les courbes montrent un profil d'accumulation différent pour chacun des métaux étudiés. Seul le zinc présente une accumulation linéaire en fonction du temps d'exposition comme celle préalablement observée pour les scénarios d'injection continue testés en mésocosme. Toutefois, avec un coefficient de détermination $R^2=0,80$, l'accumulation présente une certaine variabilité dans la linéarité que l'on peut imputer aux variations de concentration dans la Seine (Tableau 47).

L'accumulation du nickel dans les capteurs exposés dans la Seine au point aval 2m présente le même profil que celui observé dans le bassin du site industriel. On observe une accumulation curvilinéaire caractéristique de l'état d'équilibre atteint par les capteurs.

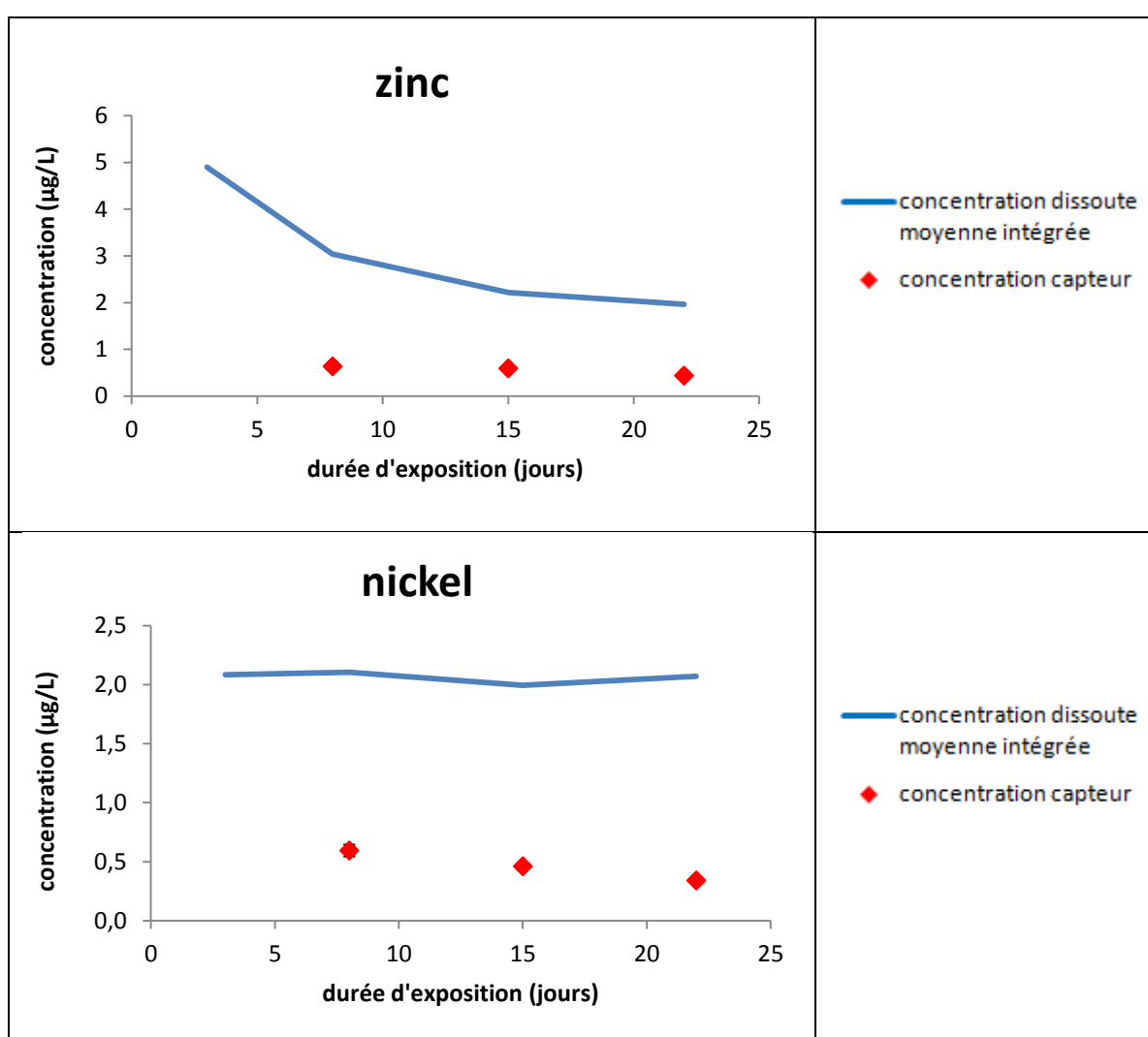
Les concentrations en plomb dans la Seine au point Aval 2m sont du même ordre que celles mesurées dans le bassin du site industriel (Tableau 47). Ainsi comme pour le point bassin, ces concentrations ne permettent pas d'observer une accumulation significative du plomb dans les capteurs.

temps (j)	concentration (µg/L)		
	zinc	nickel	plomb
0	1,417	1,926	0,0975
3	4,897	2,083	0,2015
8	1,9265	2,116	0,235
15	1,272	1,87	0,0755
22	1,4295	2,231	0,1235

Tableau 47. Concentrations mesurées dans le dissous au point aval 2m

2.2. Aspect quantitatif : discussion des résultats quantitatifs obtenus en site naturel à des concentrations environnementales.

Les R_s obtenus au cours de la campagne d'injection continue à la concentration NQE sont utilisés afin de revenir aux concentrations mesurées par les capteurs au point aval 2m. La Figure 73 représente les concentrations mesurées par les capteurs après 8, 15 et 22 jours d'exposition comparées à la concentration moyenne intégrée calculée d'après les mesures du dissous effectuées (Tableau 47).



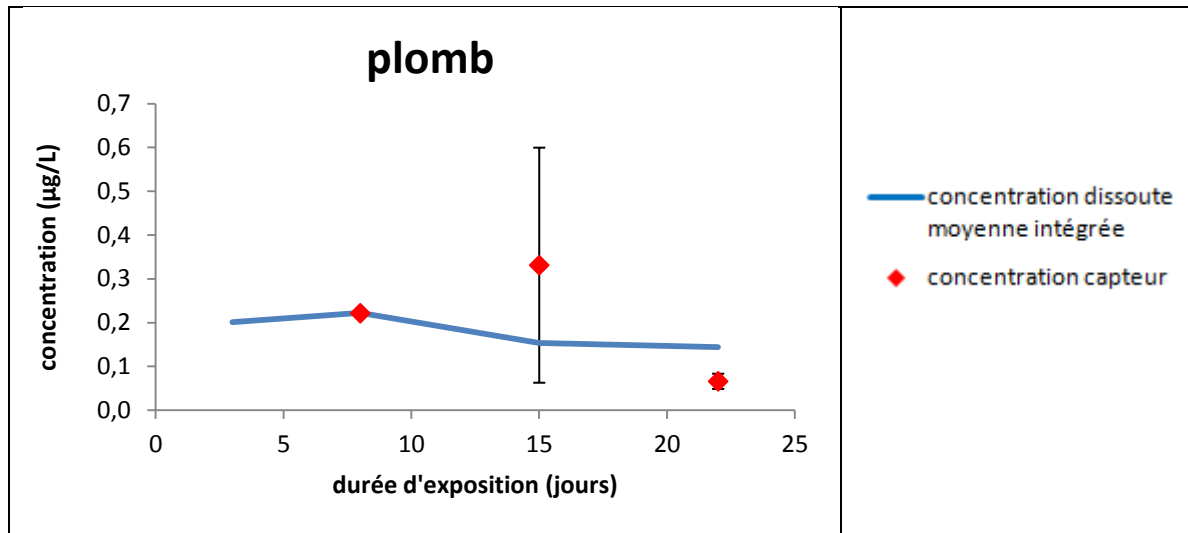


Figure 73. Concentration labile mesurée par les capteurs à base de sépiolite en utilisant le R_s déterminé lors de l'injection continue comparée à la concentration dissoute moyenne intégrée au point aval 2m

On constate que quelle que soit la durée d'exposition, la concentration en zinc estimée à l'aide des capteurs est inférieure à celle mesurée directement dans le dissous (environ 1 µg/L pour les capteurs contre 2-3 µg/L pour le dissous). On peut attribuer cette sous-estimation au fait que la calibration des capteurs a été réalisée lors de la campagne d'injection continue d'une solution métallique de concentration NQE. De plus, la campagne in situ et la calibration ont été réalisées dans des conditions différentes (débit, température, pH, turbidité,...)

De la même manière, la concentration de nickel déterminée grâce aux capteurs est également inférieure à la concentration moyenne intégrée. On peut imputer cette sous-estimation à la différence de conditions entre la calibration (campagne injection continue) et la campagne in situ. Il n'est donc pas possible d'utiliser le R_s pour revenir aux concentrations dans le milieu.

3. Conclusion des campagnes d'exposition in situ

A l'image des premières observations réalisées en mésocosme lors de l'injection du mélange complexe, les capteurs à base de sépiolite exposés sur le site industriel et sur le site naturel ont montré une sous-estimation des concentrations de zinc, nickel et plomb par rapport à aux concentrations dissoutes moyenne. Cette sous-estimation s'explique par une grande différence entre les conditions hydrochimiques des mésocosmes utilisés pour calibrer les échantillonneurs et celles des milieux naturels et industriels dans lesquels les capteurs ont été exposés par la suite. En effet, si l'application de ces capteurs en milieu réel a montré une accumulation linéaire du zinc similaire à celle observée lors de la calibration en mésocosme, dans le cas du nickel, on observe une accumulation curvilinéaire caractéristique de l'état d'équilibre atteint par les capteurs. Ainsi, pour certains métaux, ce capteur nécessiterait des temps d'exposition plus courts. D'autre part, les résultats obtenus pour le plomb ont montré que les capteurs à base de sépiolite ne permettaient pas de quantifier cet élément aux concentrations environnementales.

Toutefois il est important de considérer le fait que ces capteurs sont encore dans une phase de développement peu avancée. L'application de ces échantillonneurs en milieu réel a donc été réalisée en amont de l'optimisation du dispositif. Ainsi si cette campagne de prélèvement in-situ a permis de vérifier que le déploiement de tels capteurs ne posait pas de difficulté, les résultats obtenus soulignent la nécessité d'optimiser la méthode de quantification associée à ce capteur. Cette optimisation passe par la réalisation d'une étude de calibration en laboratoire.

Conclusions & Perspectives

Les objectifs principaux de ces travaux de thèses étaient de développer d'une part un nouveau dispositif d'échantillonnage intégratif utilisant un solide naturel poreux comme phase adsorbante, et d'autre part les méthodologies analytiques associées à ce système d'échantillonnage. Le principe était d'utiliser une phase minérale naturelle dotée d'une importante capacité de rétention qui devait permettre d'échantillonner autant les composés organiques qu'inorganiques. Les zéolithes et la sépiolite, phases naturelles, peu coûteuses dotées d'une importante surface spécifique présentaient une piste de développement prometteuse. Dans ce contexte trois zéolithes parmi les plus abondantes (clinoptilolite, mordenite, chabazite) et une sépiolite ont été étudiées.

La démarche adoptée dans ce travail a été tout d'abord de sélectionner le solide le plus adapté à la rétention des différents contaminants. Les capacités d'adsorption de la clinoptilolite, la mordenite, la chabazite et la sépiolite pour différents métaux et composés organiques ont été évaluées en laboratoire sur la base des tests de sorption mis au point par l'USEPA. Constitué en trois parties, ce protocole comprend l'étude de l'adsorption en fonction du ratio solide-solution, les cinétiques d'adsorption et la mise en œuvre d'isothermes d'adsorption.

Les travaux réalisés sur les métaux et métalloïdes ont montré que la sépiolite est le solide qui présente la rétention la plus efficace pour la majorité des éléments étudiés, que ce soit pour les cations métalliques, qui présentent une adsorption supérieure à 90% (à l'exception du baryum), ou les oxyanions qui sont moins efficacement adsorbés. Les cinétiques et les isothermes d'adsorption des différents métaux et métalloïdes réalisées sur la sépiolite ont permis de déterminer le temps d'équilibre ainsi que les différentes constantes liées aux modèles de Henry, Freundlich et Langmuir propres à chacun des différents systèmes étudiés. Les résultats obtenus ont montré qu'à l'exception du V(V) qui présente un comportement d'adsorption plus proche du modèle de Henry, tous les autres éléments ont montré une forte corrélation avec le modèle de Langmuir aux faibles concentrations de soluté et une plus grande affinité avec Freundlich aux plus fortes concentrations. Un comportement logique qui peut s'expliquer par le fait que les faibles concentrations ne permettent pas de saturer la surface de l'adsorbant.

De la même manière, les capacités d'adsorption de ces solides pour les composés organiques ont été étudiées. Nombreux et variés, les composés organiques s'adsorbent plus ou moins efficacement en fonction de leur taille, des groupes fonctionnels qu'ils comportent et de leur hydrophobie/hydrophilie. Afin d'évaluer l'adsorption des différents composés organiques, les tests de sorption ont été effectués par classe de contaminants (pesticides-médicaments, HAP

et BTEX). Concernant les pesticides et les médicaments, les expériences de sorption ont mis en évidence l'efficacité d'adsorption de deux de ces solides. En effet, la sépiolite permet d'adsorber très efficacement 5 des 7 pesticides étudiés : le diuron, le linuron, la déisopropylatrazine, l'atrazine et l'irgarol ainsi qu'un des 4 médicaments : le diazépam tandis que la clinoptilolite s'est révélée très efficace pour adsorber les 3 autres médicaments étudiés : la carbamazépine, le paracétamol et la terbutaline. De plus les cinétiques d'adsorption réalisées sur ces deux solides ont montré que pour la plupart des systèmes considérés, l'équilibre est atteint rapidement (moins de 24h). Enfin le comportement d'adsorption des molécules organiques semble plus simple que celui des éléments inorganiques puisque contrairement aux métaux, la concentration de composés dans le milieu ne semble pas avoir d'effet sur le comportement d'adsorption. Tous les composés s'adsorbant sur la sépiolite présentent une plus forte corrélation avec le modèle de Langmuir et cela quelle que soit la concentration de composés tandis que ceux s'adsorbant sur la clinoptilolite ne présentent pas de corrélation avec les modèles traditionnels.

Les résultats des tests de sorption effectués sur les HAP et les BTEX sont nettement plus mitigés. Les BTEX ne montrent clairement aucune affinité pour les zéolithes et la sépiolite. Ce qui s'explique aisément par la faible hydrophobie de ces composés et par leur forte solubilité dans l'eau. En ce qui concerne les HAP, bien que les concentrations mesurées dans les suspensions après 24h de contact entre la solution et la phase solide soient nettement inférieures à celles introduites initialement en solution, il n'est pas possible d'affirmer que ces composés sont efficacement adsorbés sur les solides considérés au cours de ces travaux. En effet, la nature photosensible et parfois volatile de ce type de composés ainsi que leur capacité d'adsorption sur les parois du tube rend la méthode des « batch » inadaptée à l'étude des capacités de sorption des zéolithes et de la sépiolite pour les HAP.

Sur la base de ces résultats, la sépiolite naturelle a été sélectionnée comme phase adsorbante du nouvel échantillonneur intégratif. Doté d'une importante capacité de rétention tant pour les contaminants inorganiques que pour certains composés organiques (pesticides et médicaments), ce solide présente les caractéristiques principales requises à l'élaboration du nouveau dispositif d'échantillonnage intégratif. Un prototype basé sur le « design » du POCIS combinant deux membranes polymériques et 200 mg de sépiolite a été élaboré. Dans le but d'optimiser les capacités d'échantillonnage à la classe de composé ciblée, deux versions ont été mises au point ; une première version destinée à l'échantillonnage des métaux et des polluants organiques hydrophiles (pesticides, médicaments) constituée de deux membranes en

PES et une seconde destinée aux polluants organiques hydrophobes (HAP, BTEX) utilisant des membranes en PE. Afin d'évaluer les performances et les limites du dispositif, ces échantillonneurs ont été déployés dans un système de rivières artificielles soumises à différents scénarios de contamination : continue, accidentelle, discontinue et mélange complexe. Les cinétiques d'accumulation obtenues au cours des différents scénarios ont permis d'étudier les capacités d'intégration de ces capteurs, soumis à différents types et conditions de contamination.

Ces échantillonneurs ont montré des résultats très prometteurs pour l'échantillonnage des métaux. L'extraction des capteurs exposés au cours de la campagne de contamination continue a permis de mettre en évidence une accumulation linéaire du zinc, du nickel et du plomb, tandis que la campagne d'exposition accidentelle a permis de démontrer la capacité du dispositif à intégrer un pic de contamination. Toutefois la campagne de contamination discontinue a mis en lumière les limites des dispositifs à intégrer les différents créniaux de contamination ; difficulté qui s'explique par la désorption d'une partie des composés adsorbés. De plus, appliqués à un mélange complexe ou à une coupe de kérosène, ces échantillonneurs ont conduit à une sous-estimation des concentrations par rapport aux concentrations déterminées par échantillonnage ponctuel. Cette sous-estimation s'explique aisément par la différence de conditions entre la campagne d'injection continue qui a servi de calibration et la campagne d'injection « mélange complexe » ou « coupe kérosène ». En effet, le mélange complexe et le kérosène contiennent de nombreux composés qui étaient initialement absents des contaminants utilisés lors de la campagne d'injection continue et qui peuvent donc rentrer en compétition avec les métaux pour les sites d'adsorption de la sépiolite.

Pour ce qui est des contaminants organiques, les échantillonneurs ont présenté des résultats très variables en fonction de la classe de composés. Soumis à une contamination continue en diuron, les dispositifs exposés ont montré une accumulation curvilinéaire caractéristique de l'état d'équilibre atteint par les capteurs au bout de 21 jours d'exposition. Ainsi, bien que ce dispositif semble adapté à l'échantillonnage du diuron, il est nécessaire d'utiliser une durée d'exposition plus courte. Concernant les HAP, les capteurs exposés à une contamination continue n'ont accumulé que de faibles quantités de composés. D'autre part, les résultats n'ont pas montré d'augmentation de la quantité accumulée en fonction du temps d'exposition. Ainsi l'utilisation d'un dispositif combinant 200 mg de sépiolite et 2 membranes en PE ne s'est pas révélée adaptée à l'échantillonnage de ce type de composés.

Dans une optique visant à vérifier la possibilité d'appliquer ce dispositif à l'échantillonnage du milieu naturel et industriel, une cinétique d'accumulation a été réalisée en parallèle dans un effluent industriel et dans la Seine au niveau du point de rejet de l'effluent étudié. Les résultats obtenus ont montré que chacun des métaux étudiés présentaient le même profil d'accumulation dans le milieu naturel et dans l'effluent industriel. Par contre la comparaison avec les résultats de la campagne d'exposition continue réalisée en mésocosme a permis de mettre en évidence certaines différences dans le comportement d'accumulation de certains métaux, notamment dans le cas du nickel et du plomb. En effet, si les capteurs exposés dans la Seine ou dans l'effluent industriel présentent une accumulation linéaire du zinc, similaire à celle observée lors de la campagne d'injection continue, le nickel quant à lui présente une accumulation curvilinéaire qui témoigne que les capteurs ont atteint un état d'équilibre au bout de 21 jours d'exposition. Ainsi, pour certains métaux, ce capteur nécessiterait des temps d'exposition plus courts. D'autre part, les profils d'accumulation du plomb obtenus à partir des capteurs exposés en milieu naturel et industriel ont permis de mettre en lumière le fait que ces dispositifs n'étaient pas adaptés à la quantification de cet élément aux concentrations environnementales. Ces différences de comportement d'adsorption entraînent une sous-estimation des concentrations par rapport à la concentration dissoute moyenne mesurée par échantillonnage ponctuel.

Compte tenu des résultats obtenus aux cours de ces travaux de thèse, la mise au point d'un nouvel échantillonneur passif utilisant la sépiolite comme phase adsorbante offre de grandes perspectives au domaine de l'échantillonnage intégratif : l'utilisation d'un dispositif unique pour échantillonner les différents types de contaminants. En effet, en plus d'accumuler les métaux comme les composés organiques hydrophiles (pesticides-médicaments) et cela sans modification de la phase adsorbante, la sépiolite est une phase naturelle, peu coûteuse (contrairement aux phases organiques utilisées actuellement dans la plupart des échantillonneurs intégratifs existants), qui ne nécessite aucune préparation et est facile à extraire. Toutefois, le développement d'un nouveau dispositif d'échantillonnage intégratif est un processus long et complexe et ces travaux ne constituent que les premières étapes de ce processus. Dans l'optique de poursuivre ce projet, plusieurs pistes peuvent être envisagées :

✚ Si en milieu semi-contrôlé, ces échantillonneurs ont montré une bonne corrélation avec les concentrations mesurées par échantillonnage ponctuel, l'application de ces nouveaux dispositifs en milieu naturel et industriel a mis en lumière une sous-estimation des concentrations par rapports à celles déterminées par échantillonnage ponctuel. Cette

différence souligne l'importance de réaliser une étude de calibration en laboratoire, dans l'optique d'obtenir des résultats plus représentatifs. En effet, le comportement d'adsorption dépend de nombreux paramètres physico-chimiques (pH, force ionique, salinité, température), hydrodynamiques (courants, marées, turbulence, houle) et biologiques (développement du biofouling). Aussi une calibration en milieu contrôlé permettrait d'étudier l'influence de la majorité de ces paramètres sur le comportement d'accumulation de ces dispositifs

Afin de s'affranchir des paramètres environnementaux ayant un effet sur l'accumulation des contaminants, certains échantillonneurs, comme les SPMD ou les POCIS, utilisent des PRC. Le développement d'une telle approche pour ce nouveau dispositif pourrait permettre d'obtenir une meilleure quantification. Pour cela, il serait intéressant d'utiliser comme PRC des isotopes pour les métaux et des composés deutérés pour les molécules organiques.

✚ Le développement de ces échantillonneurs doit être poursuivi dans le but d'étendre leur application à l'échantillonnage d'une plus large gamme de composés organiques. Pour cela, différentes perspectives sont envisagées. L'une des pistes les plus prometteuses serait le changement de membrane. En effet, Les capteurs exposés dans les rivières pilotes soumises à une contamination continue en HAP ont montré une très faible accumulation de ces composés, ce qui met en lumière la question de l'impact de la membrane en PE sur l'échantillonnage de ce type de composés. Ainsi il serait intéressant de vérifier si on obtient un échantillonnage plus efficace des HAP en utilisant des membranes en PES ou en nylon.

D'autre part, dans l'optique d'appliquer ce dispositif à l'échantillonnage des BTEX, il est nécessaire de développer la technique d'analyse SPME/GC/MS à l'extraction des BTEX adsorbés sur la sépiolite.

Concernant les métaux, l'étude en milieu semi-contrôlés a été réalisée uniquement sur des cations métalliques. Aux vues des résultats prometteurs obtenus au cours des tests de sorption menés en laboratoire sur l'arsenic et le vanadium, il serait intéressant d'appliquer ce dispositif à l'échantillonnage des oxyanions. Pour cela, il est nécessaire dans un premier temps de développer les techniques d'extraction associées à ce type de composés.

✚ Enfin, si ces travaux ont permis de mettre en évidence l'importante capacité d'adsorption de la sépiolite pour une large gamme de contaminants et de confirmer son applicabilité à l'échantillonnage des métaux comme des composés organiques hydrophiles, les modèles d'adsorption macroscopiques utilisés dans cette étude ne permettent pas d'expliquer les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption des contaminants sur la sépiolite. En effet, la

sépiolite possède une structure complexe (avec des sites de surfaces et des canaux) qui donne lieu à différents mécanismes d'adsorption. Dans ce sens, il serait nécessaire d'approfondir notre compréhension de la réactivité de surface du matériau sépiolite en utilisant par exemple les modèles thermodynamiques d'adsorption.

Références bibliographiques

- Aguilar-Martinez, R., Palacios-Corvillo, M.A., Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., Gomez-Gomez, M.M., 2008. Calibration and use of the Chemcatcher passive sampler for monitoring organotin compounds in water. *Analytica Chimica Acta* 618, 157-167.
- Akgül, M., Karabakan, A., Acar, O., Yürüm, Y., 2006. Removal of silver (I) from aqueous solutions with clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 94, 99-104.
- Álvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., Querol, X., 2003. Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research* 37, 4855-4862.
- Alvarez, A., Singer, A., Galan, E., 1984. Sepiolite: Properties and Uses. *Developments in Sedimentology*. Elsevier, pp. 253-287.
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1640-1648.
- Baerlocher, C., Meier, W.M., Olson, D.H., 2001. *Atlas of zeolite framework types*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands.
- Baker, H.M., Ghanem, R., 2009. Evaluation of treated natural zeolite for the removal of o-chlorophenol from aqueous solution. *Desalination* 249, 1265-1272.
- Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C., 1999. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: Theory and principles. *Journal of Microcolumn Separations* 11, 737-747.
- Bartelt-Hunt, S.L., Snow, D.D., Damon, T., Shockley, J., Hoagland, K., 2009. The occurrence of illicit and therapeutic pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters in Nebraska. *Environmental Pollution* 157, 786-791.
- Bayard, R., Barna, L., Mahjoub, B., Gourdon, R., 2000. Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphthalene sorption in soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 46, 61-80.
- Bektas, N., Agim, B.A., Kara, S., 2004. Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite. *Journal of Hazardous Materials* 112, 115-122.
- Benes, P., Steinnes, E., 1974. In situ dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters. *Water Research* 8, 947-953.

- Bennett, W.W., Teasdale, P.R., Panther, J.G., Welsh, D.T., Jolley, D.F., 2010. New Diffusive Gradients in a Thin Film Technique for Measuring Inorganic Arsenic and Selenium(IV) Using a Titanium Dioxide Based Adsorbent. *Analytical Chemistry* 82, 7401-7407.
- Benotti, M.J., Trenholm, R.A., Vanderford, B.J., Holady, J.C., Stanford, B.D., Snyder, S.A., 2008. Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environmental Science & Technology* 43, 597-603.
- Black, J.J., Hart, T.F., Black, P.J., 1982. A novel integrative technique for locating and monitoring polynuclear aromatic hydrocarbon discharges to the aquatic environment. *Environmental Science & Technology* 16, 247-250.
- Bopp, S., Weiss, H., Schirmer, K., 2005. Time-integrated monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in groundwater using the Ceramic Dosimeter passive sampling device. *Journal of Chromatography A* 1072, 137-147.
- Breck, D.W., 1974. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. Wiley, New York, USA.
- Buzier, R.m., Tusseau-Vuillemin, M.-H.l.n., Mouchel, J.-M., 2006. Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater. *Science of The Total Environment* 358, 277-285.
- Camilleri, J., Morin, N., Miège, C., Coquery, M., Cren-Olivé, C., 2012. Determination of the uptake and release rates of multifamilies of endocrine disruptor compounds on the polar C18 Chemcatcher. Three potential performance reference compounds to monitor polar pollutants in surface water by integrative sampling. *Journal of Chromatography A* 1237, 37-45.
- Casiot, C., Egal, M., Elbaz-Poulichet, F.o., Bruneel, O., Bancon-Montigny, C., Cordier, M.-A., Gomez, E., Aliaume, C., 2009. Hydrological and geochemical control of metals and arsenic in a Mediterranean river contaminated by acid mine drainage (the Amous River, France); preliminary assessment of impacts on fish (*Leuciscus cephalus*). *Applied Geochemistry* 24, 787-799.
- Chang, C.-F., Chang, C.-Y., Chen, K.-H., Tsai, W.-T., Shie, J.-L., Chen, Y.-H., 2004. Adsorption of naphthalene on zeolite from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 277, 29-34.
- Chang, L.-Y., Davison, W., Zhang, H., Kelly, M., 1998. Performance characteristics for the measurement of Cs and Sr by diffusive gradients in thin films (DGT). *Analytica Chimica Acta* 368, 243-253.

- Cincotti, A., Mameli, A., Locci, A.M., OrrÃ, R., Cao, G., 2006. Heavy Metals Uptake by Sardinian Natural Zeolites: Experiment and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45, 1074-1084.
- Clarisse, O., Hintelmann, H., 2006. Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT). *Journal of Environmental Monitoring* 8, 1242-1247.
- Conn, K.E., Barber, L.B., Brown, G.K., Siegrist, R.L., 2006. Occurrence and Fate of Organic Contaminants during Onsite Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology* 40, 7358-7366.
- Cornelissen, G., Gustafsson, Ö., Bucheli, T.D., Jonker, M.T.O., Koelmans, A.A., van Noort, P.C.M., 2005. Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environmental Science & Technology* 39, 6881-6895.
- Çoruh, S., 2008. The removal of zinc ions by natural and conditioned clinoptilolites. *Desalination* 225, 41-57.
- Çoruh, S., Senel, G., Ergun, O.N., 2010. A comparison of the properties of natural clinoptilolites and their ion-exchange capacities for silver removal. *Journal of Hazardous Materials* 180, 486-492.
- Cristale, J., Katsoyiannis, A., Chen, C., Jones, K.C., Lacorte, S., 2013. Assessment of flame retardants in river water using a ceramic dosimeter passive sampler. *Environmental Pollution* 172, 163-169.
- Damyanova, S., Daza, L., Fierro, J.L.G., 1996. Surface and Catalytic Properties of Lanthanum-Promoted Ni/Sepiolite Catalysts for Styrene Hydrogenation. *Journal of Catalysis* 159, 150-161.
- Davis, M.E., 1991. Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 30, 1675-1683.
- Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546-548.
- Degger, N., Wepener, V., Richardson, B.J., Wu, R.S.S., 2011. Brown mussels (*Perna perna*) and semi-permeable membrane devices (SPMDs) as indicators of organic pollutants in the South African marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 63, 91-97.
- Docekalova, H., Divis, P., 2005. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta* 65, 1174-1178.

- Dogan, M., Alkan, M., Demirbas, Ö., Özdemir, Y., Özmetin, C., 2006. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal* 124, 89-101.
- Donat, R., 2009. The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 41, 829-835.
- Egashira, R., Tanabe, S., Habaki, H., 2012. Adsorption of heavy metals in mine wastewater by Mongolian natural zeolite. *Procedia Engineering* 42, 49-57.
- El-Kamash, A.M., 2008. Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations. *Journal of Hazardous Materials* 151, 432-445.
- Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., 2004. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 309-314.
- Eren, E., Afsin, B., 2007. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces. *Dyes and Pigments* 73, 162-167.
- Esteve-Turrillas, F.A., Pastor, A., Yusà, V., de la Guardia, M., 2007. Using semi-permeable membrane devices as passive samplers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 703-712.
- European Commission, 2011. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy, EC, Brussels, Belgium.
- European Commission, Directive 2000/60/EC. of the European Parliament and the Council of 23, October 2000. A framework for community action in the field of water policy. *Off. J. Eur. Comm.*, p. 72
- European Commission, Directive 2008/105/EC. of the European parliament and of the council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy. amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/491/EEC, 86/280/ECC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council. *Off. J. Eur. Comm.* .
- Fent, K., Zenker, A., Rapp, M., 2010. Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. *Environmental Pollution* 158, 1817-1824.
- Ferreira, D., 2009. Caractérisation de la biodisponibilité du cuivre dans les écosystèmes aquatiques par échantillonnage passif (DGT : Diffusion Gradient in Thin films), bio-indication (bryophytes aquatiques), et modélisation (BLM : Biotic Ligand Model).

- Chimie, Environnement et Santé. université Paul Cezanne Aix-Marseille III, Marseille, p. 220.
- Focazio, M.J., Kolpin, D.W., Barnes, K.K., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Thurman, M.E., 2008. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States II) Untreated drinking water sources. *Science of The Total Environment* 402, 201-216.
- French, M.A., Zhang, H., Pates, J.M., Bryan, S.E., Wilson, R.C., 2005. Development and Performance of the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique for the Measurement of Technetium-99 in Seawater. *Analytical Chemistry* 77, 135-139.
- Freundlich, H., 1906. Über die adsorption in lösungen. *Z. phys. Chem* 57.
- Garcia-Sanchez, A., Alastuey, A., Querol, X., 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils. *Science of The Total Environment* 242, 179-188.
- Giustetto, R., Wahyudi, O., Corazzari, I., Turci, F., 2011. Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment. *Applied Clay Science* 52, 41-50.
- Gourlay-Francé, C., Lorgeoux, C., Tusseau-Vuillemin, M.-H., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices: Accuracy of time-weighted average concentration estimations of truly dissolved compounds. *Chemosphere* 73, 1194-1200.
- Gourlay-Francé C., B.A., Guerdin M., Lorgeoux C., Uher E., Tusseau-Vuillemin M.H., 2009. Labile, dissolved and particulate PAHs and trace metals in wastewater: measurement with passive sampling techniques, occurrence and partitioning in treatment plants. *Xenowac Cyprus*.
- Gourlay, C., Miège, C., Noir, A., Ravelet, C., Garric, J., Mouchel, J.-M., 2005. How accurately do semi-permeable membrane devices measure the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*? *Chemosphere* 61, 1734-1739.
- Greenwood, R., Mills, G.A., Vrana, B., Allan, I., Aguilar-Martinez, R., Morrison, G., R. Greenwood, G.M., Vrana, B., 2007. Chapter 9 Monitoring of priority pollutants in water using chemcatcher passive sampling devices. *Comprehensive Analytical Chemistry*. Elsevier, pp. 199-229.
- Gregusova, M., Docekal, B., 2011. New resin gel for uranium determination by diffusive gradient in thin films technique. *Analytica Chimica Acta* 684, 142-146.

- Guerra, D.L., Batista, A.C., Corrêa da costa, P.C., Viana, R.R., Airolti, C., 2010. Adsorption of arsenic ions on Brazilian sepiolite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation. *Journal of Colloid and Interface Science* 346, 178-187.
- Guisnet, M., Ribeiro, R.F., 2006. Les zéolithes: un nanomonde au service de la catalyse. *EDP Sciences*.
- Gunold, R., Schäfer, R.B., Paschke, A., Schüürmann, G., Liess, M., 2008. Calibration of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environmental Pollution* 155, 52-60.
- Han, R., Zhang, J., Han, P., Wang, Y., Zhao, Z., Tang, M., 2009. Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite. *Chemical Engineering Journal* 145, 496-504.
- Harman, C., Brooks, S., Sundt, R.C., Meier, S., Grung, M., 2011. Field comparison of passive sampling and biological approaches for measuring exposure to PAH and alkylphenols from offshore produced water discharges. *Marine Pollution Bulletin* 63, 141-148.
- Hashimoto, S., 2003. Zeolite photochemistry: impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4, 19-49.
- Hernandez-Montoya, V., Pérez-Cruz, M.A., Mendoza-Castillo, D.I., Moreno-Virgen, M.R., Bonilla-Petriciolet, A., 2013. Competitive adsorption of dyes and heavy metals on zeolitic structures. *Journal of Environmental Management* 116, 213-221.
- Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebo, J.A., 1993. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environmental Science & Technology* 27, 2489-2496.
- Huckins, J.N., Petty, J.D., Lebo, J.A., Almeida, F.V., Booij, K., Alvarez, D.A., Cranor, W.L., Clark, R.C., Mogensen, B.B., 2002. Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science & Technology* 36, 85-91.
- Huckins, J.N., Tubergen, M.W., Manuweera, G.K., 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20, 533-552.
- Hundal, L.S., Thompson, M.L., Laird, D.A., Carmo, A.M., 2001. Sorption of Phenanthrene by Reference Smectites. *Environmental Science & Technology* 35, 3456-3461.

- Hurel, C., 2002. Retention d'éléments trace sur une bentonite : étude expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat de l'Université de Nice Sophia Antipolis, Nice.
- Hutchins, C.M., Panther, J.G., Teasdale, P.R., Wang, F., Stewart, R.R., Bennett, W.W., Zhao, H., 2012. Evaluation of a titanium dioxide-based DGT technique for measuring inorganic uranium species in fresh and marine waters. *Talanta* 97, 550-556.
- Javier Rivas, F., Garcia de la Calle, R., Alvarez, P., Acedo, B., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbons sorption on soils: Some anomalous isotherms. *Journal of Hazardous Materials* 158, 375-383.
- Jones-Lepp, T.L., Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., 2004. Polar Organic Chemical Integrative Sampling and Liquid Chromatography-“Electrospray/Ion-Trap Mass Spectrometry for Assessing Selected Prescription and Illicit Drugs in Treated Sewage Effluents. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 47, 427-439.
- Kingston, J.K., Greenwood, R., Mills, G.A., Morrison, G.M., Bjorklund Persson, L., 2000. Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 487-495.
- Kocaoba, S., 2009. Adsorption of Cd(II), Cr(III) and Mn(II) on natural sepiolite. *Desalination* 244, 24-30.
- Kot, A., Zabiegala, B., Namiesnik, J., 2000. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 19, 446-459.
- Küncek, I., Sener, S., 2010. Adsorption of methylene blue onto sonicated sepiolite from aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry* 17, 250-257.
- Kuhn, P., 2011. Zéolithes et chimie organique: Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes. Thèse de doctorat de l'Université de Strasbourg, Strasbourg, p. 135.
- Kuster, M., De la Cal, A., Eljarrat, E., Lopez de Alda, M.J., Barcelo, D., 2010. Evaluation of two aquatic passive sampling configurations for their suitability in the analysis of estrogens in water. *Talanta* 83, 493-499.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40, 1361-1403.
- Larner, B.L., Seen, A.J., Snape, I., 2006. Evaluation of diffusive gradients in thin film (DGT) samplers for measuring contaminants in the Antarctic marine environment. *Chemosphere* 65, 811-820.

- Lazarevic, S., Jankovic-Castvan, I., Jovanovic, D.a., Milonjic, S., Janackovic, D., Petrovic, R., 2007. Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites. *Applied Clay Science* 37, 47-57.
- Li, H., Vermeirssen, E.L.M., Helm, P.A., Metcalfe, C.D., 2010. Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 2461-2469.
- Li, W., Li, C., Zhao, J., Cornett, R.J., 2007. Diffusive gradients in thin films technique for uranium measurements in river water. *Analytica Chimica Acta* 592, 106-113.
- Li, W., Wang, F., Zhang, W., Evans, D., 2009. Measurement of Stable and Radioactive Cesium in Natural Waters by the Diffusive Gradients in Thin Films Technique with New Selective Binding Phases. *Analytical Chemistry* 81, 5889-5895.
- Li, W., Zhao, H., Teasdale, P.R., John, R., Zhang, S., 2002. Application of a cellulose phosphate ion exchange membrane as a binding phase in the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals. *Analytica Chimica Acta* 464, 331-339.
- Li, W., Zhao, J., Li, C., Kiser, S., Jack Cornett, R., 2006. Speciation measurements of uranium in alkaline waters using diffusive gradients in thin films technique. *Analytica Chimica Acta* 575, 274-280.
- Llanes-Monter, M.M., Olguin, M.T., Solache-RÃaos, M.J., 2007. Lead sorption by a Mexican, clinoptilolite-rich tuff. *Environmental Science and Pollution Research - International* 14, 397-403.
- Lohmann, R., Muir, D., 2010. Global Aquatic Passive Sampling (AQUA-GAPS): Using Passive Samplers to Monitor POPs in the Waters of the World1. *Environmental Science & Technology* 44, 860-864.
- Madrid, Y., Zayas, Z.P., 2007. Water sampling: Traditional methods and new approaches in water sampling strategy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26, 293-299.
- Martin, H., Patterson, B.M., Davis, G.B., Grathwohl, P., 2003. Field Trial of Contaminant Groundwater Monitoring: Comparing Time-Integrating Ceramic Dosimeters and Conventional Water Sampling. *Environmental Science & Technology* 37, 1360-1364.
- Martin, H., Piepenbrink, M., Grathwohl, P., 2001. Ceramic dosimeters for time-integrated contaminant monitoring. *the Journal of Process Analytical Chemistry* 6, 68-71.

- Martin, N., Melo, F., 2006. Mild hydrotreating over NiMo/sepiolite catalyst. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 88, 35-41.
- Mason, S., Hamon, R., Nolan, A., Zhang, H., Davison, W., 2005. Performance of a Mixed Binding Layer for Measuring Anions and Cations in a Single Assay Using the Diffusive Gradients in Thin Films Technique. *Analytical Chemistry* 77, 6339-6346.
- Mazzella, N., Dubernet, J.-F.o., Delmas, F.o., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *Journal of Chromatography A* 1154, 42-51.
- Mills, G., Vrana, B., Allan, I., Alvarez, D., Huckins, J., Greenwood, R., 2007. Trends in monitoring pharmaceuticals and personal-care products in the aquatic environment by use of passive sampling devices. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387, 1153-1157.
- Montero, N., Belzunce-Segarra, M.J., Gonzalez, J.L., Larreta, J., Franco, J., 2012. Evaluation of diffusive gradients in thin-films (DGTs) as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional waters within the Water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin* 64, 31-39.
- Morin, N., Miège, C., Coquery, M., Randon, J., 2012. Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 36, 144-175.
- Motsi, T., Rowson, N.A., Simmons, M.J.H., 2009. Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing* 92, 42-48.
- Mueller, J.F., Mortimer, M.R., O'Brien, J., Komarova, T., Carter, S., 2011. A cleaner river: Long term use of semipermeable membrane devices demonstrate that concentrations of selected organochlorines and PAHs in the Brisbane River estuary, Queensland have reduced substantially over the past decade. *Marine Pollution Bulletin* 63, 73-76.
- Munaron, D., Tapie, N., Budzinski, H., Andral, B., Gonzalez, J.-L., 2011. Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 114, 82-92.
- Nguyen, M.L., Tanner, C.C., 1998. Ammonium removal from wastewaters using natural New Zealand zeolites. *New Zealand Journal of Agricultural Research* 41, 427-446.

- Ören, A.H., Kaya, A., 2006. Factors affecting adsorption characteristics of Zn^{2+} on two natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials* 131, 59-65.
- Osmanlioglu, A.E., 2006. Treatment of radioactive liquid waste by sorption on natural zeolite in Turkey. *Journal of Hazardous Materials* 137, 332-335.
- Österlund, H., Chlot, S., Faarinen, M., Widerlund, A., Rodushkin, I., Ingri, J., Baxter, D.C., 2010. Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin films (DGT) device. *Analytica Chimica Acta* 682, 59-65.
- Ötöker, H.M., Akme Mehmet-Balcioglu, I., 2005. Adsorption and degradation of enrofloxacin, a veterinary antibiotic on natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials* 122, 251-258.
- Ouyang, G., Pawliszyn, J., 2007. Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. *Journal of Chromatography A* 1168, 226-235.
- Palmes, E.D., Gunnison, A.F., 1973. Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal* 34, 78-81.
- Panther, J.G., Stillwell, K.P., Powell, K.J., Downard, A.J., 2008. Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters. *Analytica Chimica Acta* 622, 133-142.
- Panther, J.G., Teasdale, P.R., Bennett, W.W., Welsh, D.T., Zhao, H., 2010. Titanium Dioxide-Based DGT Technique for In Situ Measurement of Dissolved Reactive Phosphorus in Fresh and Marine Waters. *Environmental Science & Technology* 44, 9419-9424.
- Panuccio, M.R., Sorgona, A., Rizzo, M., Cacco, G., 2009. Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies. *Journal of Environmental Management* 90, 364-374.
- Paschke, A., Schwab, K., Brümmer, J., Schüürmann, G., Paschke, H., Popp, P., 2006. Rapid semi-continuous calibration and field test of membrane-enclosed silicone collector as passive water sampler. *Journal of Chromatography A* 1124, 187-195.
- Peric, J., Trgo, M., Vukojevic Medvidovic, N., 2004. Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - a comparison of adsorption isotherms. *Water Research* 38, 1893-1899.
- Persson, L.B., Morrison, G.M., Friemann, J.-U., Kingston, J., Mills, G., Greenwood, R., 2001. Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution. *Journal of Environmental Monitoring* 3, 639-645.
- Petty, J.D., Huckins, J.N., Alvarez, D.A., 2002. Device for sequestration and concentration of polar organic chemicals from water. US Patent 6,478,961.

- Petty, J.D., Huckins, J.N., Zajicek, J.L., 1993. Application of semipermeable membrane devices (SPMDs) as passive air samplers. *Chemosphere* 27, 1609-1624.
- Piatt, J.J., Backhus, D.A., Capel, P.D., Eisenreich, S.J., 1996. Temperature-Dependent Sorption of Naphthalene, Phenanthrene, and Pyrene to Low Organic Carbon Aquifer Sediments. *Environmental Science & Technology* 30, 751-760.
- Qian, Y., Posch, T., Schmidt, T.C., 2011. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on glass surfaces. *Chemosphere* 82, 859-865.
- Qiu, M., Qian, C., Xu, J., Wu, J., Wang, G., 2009. Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite. *Desalination* 243, 286-292.
- Rakic, V., Damjanovic, L., Rac, V., Stotic, D., Dondur, V., Auroux, A., 2010. The adsorption of nicotine from aqueous solutions on different zeolite structures. *Water Research* 44, 2047-2057.
- Rakic, V., Rajic, N., Dakovic, A., Auroux, A., 2013. The adsorption of salicylic acid, acetylsalicylic acid and atenolol from aqueous solutions onto natural zeolites and clays: Clinoptilolite, bentonite and kaolin. *Microporous and Mesoporous Materials* 166, 185-194.
- Reiszner, K.D., West, P.W., 1973. Collection and determination of sulfur dioxide incorporating permeation and West-Gaeke procedure. *Environmental Science & Technology* 7, 526-532.
- Richardson, B.J., Zheng, G.J., Tse, E.S.C., Lam, P.K.S., 2001. A comparison of mussels (*Perna viridis*) and semi-permeable membrane devices (SPMDs) for monitoring chlorinated trace organic contaminants in Hong Kong coastal waters. *Chemosphere* 45, 1201-1208.
- Rollin, C., Michel, J., 2011. Projet Metrocap - Synthèse bibliographique relative aux capteurs passifs utilisés pour la mesure de la qualité des eaux souterraines. *ineris*, p. 119.
- Rytwo, G., Tropp, D., Serban, C., 2002. Adsorption of diquat, paraquat and methyl green on sepiolite: experimental results and model calculations. *Applied Clay Science* 20, 273-282.
- Santos, S.C.R., Boaventura, R.A.R., 2008. Adsorption modelling of textile dyes by sepiolite. *Applied Clay Science* 42, 137-145.
- Schäfer, R.B., Paschke, A., Vrana, B., Mueller, R., Liess, M., 2008. Performance of the Chemcatcher® passive sampler when used to monitor 10 polar and semi-polar pesticides in 16 Central European streams, and comparison with two other sampling methods. *Water Research* 42, 2707-2717.

- Seki, Y., Yurdakoç, K., 2005. Paraquat adsorption onto clays and organoclays from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 287, 1-5.
- Shaw, M., Eaglesham, G., Mueller, J.F., 2009a. Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore disks; implications for their use as passive samplers. *Chemosphere* 75, 1-7.
- Shaw, M., Negri, A., Fabricius, K., Mueller, J.F., 2009b. Predicting water toxicity: Pairing passive sampling with bioassays on the Great Barrier Reef. *Aquatic Toxicology* 95, 108-116.
- Shimizu, K.-i., Maruyama, R., Komai, S.-i., Kodama, T., Kitayama, Y., 2004. Pd-sepiolite catalyst for Suzuki coupling reaction in water: Structural and catalytic investigations. *Journal of Catalysis* 227, 202-209.
- Smiciklas, I., Dimovic, S., Plecas, I., 2007. Removal of Cs^{1+} , Sr^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite. *Applied Clay Science* 35, 139-144.
- Söderström, H., Lindberg, R.H., Fick, J., 2009. Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling. *Journal of Chromatography A* 1216, 623-630.
- Soedergren, A., 1987. Solvent-filled dialysis membranes simulate uptake of pollutants by aquatic organisms. *Environmental Science & Technology* 21, 855-859.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P., Namiesnik, J., 2006. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 304, 21-28.
- Sprynskyy, M., Ligor, T., Buszewski, B.a., 2008. Clinoptilolite in study of lindane and aldrin sorption processes from water solution. *Journal of Hazardous Materials* 151, 570-577.
- Stuer-Lauridsen, F., Kjolholt, J., 2000. Identification of selected hydrophobic organic contaminants in wastewater with semipermeable membrane devices (SPMDs). *Water Research* 34, 3478-3482.
- Tabak, A., Eren, E., Afsin, B., Caglar, B., 2009. Determination of adsorptive properties of a Turkish Sepiolite for removal of Reactive Blue 15 anionic dye from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1087-1094.
- Taffarel, S.R., Rubio, J., 2009. On the removal of Mn^{2+} ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. *Minerals Engineering* 22, 336-343.
- Tan, B.L.L., Hawker, D.W., Müller, J.F., Leusch, F.D.L., Tremblay, L.A., Chapman, H.F., 2007. Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and

- passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland, Australia. *Environment International* 33, 654-669.
- Teasdale, P.R., Hayward, S., Davison, W., 1999. In situ, High-Resolution Measurement of Dissolved Sulfide Using Diffusive Gradients in Thin Films with Computer-Imaging Densitometry. *Analytical Chemistry* 71, 2186-2191.
- Tran, A.T.K., Hyne, R.V., Doble, P., 2007. Calibration of a passive sampling device for time-integrated sampling of hydrophilic herbicides in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 26, 435-443.
- Turner, G.S.C., Mills, G.A., Teasdale, P.R., Burnett, J.L., Amos, S., Fones, G.R., 2012. Evaluation of DGT techniques for measuring inorganic uranium species in natural waters: Interferences, deployment time and speciation. *Analytica Chimica Acta* 739, 37-46.
- United states Environmental Protection Agency, 1991. Batch-type procedures for estimating soil adsorption of chemicals (EPA/530/SW-87/006-F).
- van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jacobs, P.A., Jansen, J.C., 2001. introduction to zeolite science and practice. elsevier science B.V., Amsterdam, Netherlands.
- Vermeirssen, E.L.M., Bramaz, N., Hollender, J., Singer, H., Escher, B.I., 2009. Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides - evaluation of three Chemcatcher configurations. *Water Research* 43, 903-914.
- Vermeirssen, E.n.L.M., Asmin, J., Escher, B.I., Kwon, J.-H., Steimen, I., Hollender, J., 2008. The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Empore (TM) SDB-RPS disks. Royal Society of Chemistry.
- Volle, N., Challier, L., Burr, A., Giulieri, F.o., Pagnotta, S., Chaze, A.-M., 2011. Maya Blue as natural coloring fillers in a multi-scale polymer-clay nanocomposite. *Composites Science and Technology* 71, 1685-1691.
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005a. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 24, 845-868.
- Vrana, B., Mills, G., Greenwood, R., Knutsson, J., Svensson, K., Morrison, G., 2005b. Performance optimisation of a passive sampler for monitoring hydrophobic organic pollutants in water. *Journal of Environmental Monitoring* 7, 612-620.

- Vrana, B., Mills, G.A., Dominiak, E., Greenwood, R., 2006a. Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 142, 333-343.
- Vrana, B., Mills, G.A., Kotterman, M., Leonards, P., Booij, K., Greenwood, R., 2007. Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 145, 895-904.
- Vrana, B., Paschke, A., Popp, P., 2006b. Calibration and field performance of membrane-enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of persistent organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 144, 296-307.
- Vrana, B., Popp, P., Paschke, A., Schüürmann, G., 2001. Membrane-Enclosed Sorptive Coating. An Integrative Passive Sampler for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Analytical Chemistry* 73, 5191-5200.
- Wammer, K.H., Peters, C.A., 2006. A molecular modeling analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation by naphthalene dioxygenase. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, 912-920.
- Wang, C., Li, J., Sun, X., Wang, L., Sun, X., 2009. Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals. *Journal of Environmental Sciences* 21, 127-136.
- Wang, S., Ariyanto, E., 2007. Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 25-31.
- Wang, S., Peng, Y., 2010. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal* 156, 11-24.
- Wang, S., Terdkiatburana, T., Tadé, M.O., 2008. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. *Separation and Purification Technology* 62, 64-70.
- Wang, S., Zhu, Z.H., 2006. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 136, 946-952.
- Wang, Y., Wang, Z., Ma, M., Wang, C., Mo, Z., 2001. Monitoring priority pollutants in a sewage treatment process by dichloromethane extraction and triolein-semipermeable membrane device (SPMD). *Chemosphere* 43, 339-346.
- Widiastuti, N., Wu, H., Ang, H.M., Zhang, D., 2011. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination* 277, 15-23.

- Wijmans, J.G., Baker, R.W., 1995. The solution-diffusion model: a review. *Journal of Membrane Science* 107, 1-21.
- Wu, Z., He, M., Lin, C., 2011. In situ measurements of concentrations of Cd, Co, Fe and Mn in estuarine porewater using DGT. *Environmental Pollution* 159, 1123-1128.
- Yildiz, A., Gür, A., 2007. Adsorption of phenol and chlorophenols on pure and modified sepiolite. *J. Serb. Chem. Soc.* 72, 467-474.
- Zhang, H., Davison, W., Gadi, R., Kobayashi, T., 1998. In situ measurement of dissolved phosphorus in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta* 370, 29-38.
- Zhang, Z., Hibberd, A., Zhou, J.L., 2008. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling. *Analytica Chimica Acta* 607, 37-44.
- Zhou, Y.-m., Liu, R.-x., Tang, H.-x., 2004. Kinetics study of aqueous sorption of phenanthrene to humic acids and sediments. *Journal of Environmental Sciences* 16, 408-413.

Annexes

Annexe 1:

Listes des composés prioritaires et des composés prioritaires dangereux établies dans le cadre de la DCE

Liste des substances prioritaires

substance	nature / usage	danger	NQE (µg/L)
alachlore	Herbicide Famille des Amides	Substance cancérogène 3 ^{ème} catégorie	0,3
atrazine	Herbicide (maïs) Famille des triazines	Substance cancérogène 3 ^{ème} catégorie	0,6
benzène	Composé Organique Volatil (COV)	Hautement inflammable, Toxique, peut causer le cancer	8
chlorfenvinphos	Insecticide	-	0,1
chlorpyriphos ethylchlorpyriphos	Insecticide - Famille des organo- phosphorés <i>Cultures (vigne, fruits...), bâtiment d'élevage.</i>	Toxique Très toxique pour les organismes aquatiques	0,03
1,2-dichloroéthane	Composé Organo- Halogéné Volatil (COHV) <i>Très peu soluble dans l'eau Dissout les graisses, les huiles et les résines Production de solvants chlorés</i>	Cancérogène, catégorie 2 Facilement inflammable Nocif par inhalation	10
dichlorométhane	Solvant chloré <i>Industries métallurgique, agro- alimentaire et pharmaceutique. Et décapage, ravalement de bâtiment</i>	Effets cancérogènes possibles	20
di(2-ethylhexyl)ptalate (DEHP)	Ester <i>Solubilité très faible, volatilité peu élevée.</i>	Substances classées cancérogènes, mutagènes ou toxiques	1,3

	<i>Plastifiant dans l'industrie des polymères (PVC, caoutchouc, papier, colles, peintures, laques, adhésifs...)</i>	pour la reproduction (Directive 2003/36/CE)	
diuron	Herbicides Famille des urées substituées <i>Agent antisalissure, Algicide vigne, pommiers, ananas, espaces verts, voies ferrées,...</i>	Nocif, Toxique Très toxique pour les organismes aquatiques Effets cancérigènes suspectés	0,2
fluoranthène	Famille des HAP <i>Composés issus de produits dérivés de combustibles (goudron, céosote), suite à des combustions incomplètes (moteur diesel, chauffage,)</i>	-	0,1
isoproturon	Herbicide (blé, orge, ...) Famille des urées substituées <i>Stable à la lumière et soluble dans l'eau.</i>	Nocif, effets cancérigènes possibles (catégorie 3) Très toxique pour les organismes aquatiques	0,3
plomb et ses composés	Métaux lourds <i>Equipements électriques et électroniques, véhicules, verrerie, munitions, batteries, canalisations, Usage principal : batteries</i>	-	7,2
naphtalène	HAP <i>Matière première de divers produits chimiques (créosote), insecticide/ fongicide (mites), tannage cuir, préservation du bois, plastifiants, teintures, résines, produits pharmaceutiques,</i>	Nocif Dangereux pour l'environnement Très toxique pour les organismes aquatiques	1,2

	désinfectants...		
nickel et ses composés	Métal ubiquitaire <i>Elément métallique très répandu dans la croûte terrestre. Il fait partie de la composition de nombreux alliages, aciers inox, batteries, catalyseur, etc...</i>	Nocif Effets cancérogènes suspectés	20
octylphénol para-ter-octylphénol	Alkylphénol <i>Utilisé comme détergent. Il rentre dans composition de résines, encres d'impression, vernis d'installations électriques, pesticides, peintures, ...</i>	-	0,01
pentachlorophénol	<i>Traitement du bois (« anti-bleu »), protection des textiles (tentes, bâches militaires), bâtiments historiques</i>	Très toxique, nocif Dangereux pour l'environnement Très toxique pour les organismes aquatiques	0,4
simazine	COV	Nocif Dangereux pour l'environnement Très toxique pour les organismes aquatiques Effet cancérogène suspecté	1
trichlorobenzène 1,2,4-trichlorobenzène	COV <i>Additif, solvant, lubrifiant, composant de pesticides, pigments, peintures</i>	-	0,4
trichlorométhane (chloroforme)	Molécule d'origine naturelle <i>Industries mécanique, automobile, médecine, revêtements anti-adhérents de poêles, etc ...</i>	Substance toxique et irritante	2,5
trifluraline	Herbicide	-	0,03

Liste des substances prioritaires dangereuses

substance	nature / usage	danger	NQE (µg/L)
anthracène	HAP (asphalte, goudrons, pneumatiques)	-	0,1
pentabromodiphényléther octabromodiphényléther décabromodiphényléther	Retardateur de flamme <i>Production des polyuréthanes (mousses voitures, matelas...)</i> <i>Anciennement : matières plastiques, peintures, industrie textile,</i>	Nocif, Dangereux pour l'environnement Très toxique pour les organismes aquatiques	0,0002
cadmium et ses composés	Métal <i>piles et accumulateurs, traitement de surfaces, engrais, etc...</i>	-	0,2
chloroalcanes – C1013	Paraffines chlorées à chaîne courte, <i>Composés issus de la distillation du pétrole, contenus dans de nombreux produits industriels</i>	Dangereux pour l'environnement, Nocif, Substance cancérogène 3 ^{ème} catégorie	0,4
endosulfan	Insecticides/Acaricides Famille des organo- chlorés <i>Grandes cultures, sols, arbres fruitiers, cultures légumières, ornementales</i>	Toxique Très toxique pour les organismes aquatiques POP	0,0005
hexachlorobenzène	<i>Apparemment, plus aucun usage en France et en Europe Fongicide, procédés industriels</i>	Cancérogène 2 ^{ème} catégorie POP	0,01
hexachlorobutadiène	<i>Sous-produits de la production de certaines substances chimiques chlorés (solvants chlorés)</i>	Nocif Très toxique pour les organismes aquatiques	0,1
hexachlorocyclohexane alpha, beta, delta (chaque isomère) lindane	Insecticides Famille des organochlorés <i>Anti-parasitaires (mesures d'hygiène humaine et vétérinaire)</i>	Toxique, Dangereux pour l'environnement Très toxique pour les organismes aquatiques POP	0,002

mercure et ses composés	Métal <i>Equipements électriques et électroniques, piles et accumulateurs (batteries, amalgames dentaires, thermomètres, lampes ...)</i>	Toxique, dangereux pour l'environnement Très toxique pour les organismes aquatiques	0,05
nonylphénol 4-para-nonylphénol	Alkylphénols <i>Sert à produire des éthoxylates de nonylphénols (propriétés dispersantes, émulsifiantes et mouillantes, rentrent dans composition de désinfectants, dispersants, détergents, flocculants, de produits phytosanitaires, engrais), des oximes phénoliques, des matières plastiques</i>	Nocif Dangereux pour l'environnement Très toxique pour les organismes aquatiques	0,3
pentachlorobenzène	<i>Ni produit en France, ni en UE Plus d'usages</i>	Nocif, dangereux pour l'environnement Très toxique pour les organismes aquatiques	0,0007
HAP benzo (a) pyrène benzo (b) fluoranthène benzo (k) fluoranthène benzo (g, h, i) pérylène indeno (1,2,3-cd) pyrène	HAP <i>Présents naturellement dans les dérivés du pétrole, dans goudron, créosote (traitement des bois, asphalte...), combustion</i>	-	0,05 (a) 0,03 (b+k) 0,002 (g,h,I + cd)
composés du tributylétain tributylétain-cation	Famille des produits organostanniques <i>Usages passés : Peintures marines antisalissures, préservation du bois</i>	Toxique, dangereux pour l'environnement Très toxique pour les organismes aquatiques	0,0002

Liste des substances supplémentaires

substance	nature / usage	danger	NQE (µg/L)
aldrine (a)	Insecticide Famille des hydrocarbures chlorés non systémiques	Substance cancérogène 3 ^{ème} catégorie POP	0,005 (a+b+c+d)
tetrachlorure de carbone	Solvant	Toxique Nocif pour les organismes aquatiques	12
dieldrine (b)	Insecticide Famille des hydrocarbures chlorés non système	Substance cancérogène 3 ^{ème} catégorie POP	0,005 (a+b+c+d)
endrine (c)	Insecticide Famille des hydrocarbures chlorés non système	Substance cancérogène 3 ^{ème} catégorie POP	0,005 (a+b+c+d)
perchloroéthylène, tetrachloroéthylène	Solvant, COV <i>Intermédiaire réactionnel, Nettoyage à sec et dégraissage</i>	Substance préoccupante, Effets cancérogènes	10
total DDT para-para DDT	Insecticide	-	0,025 0,01
trichloroéthylène	Solvants <i>Dégraissage des pièces métalliques</i>	Substance cancérogène	10
isodrine (d)	Insecticide Famille des organo- chlorés	-	0,005 (a+b+c+d)

Liste des substances sélectionnées dans le cadre du projet EMESTOX

substance	DCE 2000/60/CE
anthracène	SPD
benzo (a) pyrène	SPD
benzo (b) fluoranthène	SPD
benzo (g,h,i) pérylène	SPD
benzo (k) fluoranthène	SPD
indéno (1,2,3-c,d) pyrène	SPD
dibenzo(a,h)anthracene	
fluoranthène	SP
naphtalène	SP
acénaphtene	
acénaphtylène	
phénantrene	
fluorene	
chrysene	
pyrene	
benzo(a)anthracene	
benzène	SP
ethylbenzène	
isopropylbenzène (cumène)	
toluène	
xylène (sommés des 3)	
tétrachloroéthylène	
arsenic	
chrome	
mercure	SPD
nickel	SP
plomb	SP
zinc	

chrome hexavalent (Cr VI)	
titane	
vanadium	
baryum	
di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	SP
C10-13-chloroalcalanes	SPD
atrazine	SP
lindane (HCH gamma) (hexachlorocyclohexane gamma)	SPD
diuron	SP
endosulfan	SPD
nonylphénols et 4-para-nonylphénol	SPD
octylphénols	SP

Annexe 2:

Mesures physico-chimiques lors des campagnes aux rivières pilotes

Campagne continue

canal 4 - HAP - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m ³ /h)	MES (mg/L)
08/03/2011	11,70	287,20	8,33	9,33	200,56	1,60
09/03/2011	11,54	281,11	8,28	9,93	199,65	3,24
10/03/2011	11,35	284,51	8,17	10,35	200,82	9,27
11/03/2011	10,94	279,10	7,93	10,26	201,30	17,13
12/03/2011	9,60	276,03	7,67	10,49	200,74	23,65
13/03/2011	7,52	272,64	7,55	10,19	201,76	25,76
14/03/2011	3,70	277,69	7,54	10,24	200,91	27,54
15/03/2011	0,80	273,76	7,53	10,70	201,40	29,40
16/03/2011	0,00	263,62	7,53	10,69	201,88	54,67
17/03/2011	0,00	248,75	7,52	10,99	199,62	281,86
18/03/2011	0,00	281,94	7,46	10,75	200,70	254,64
19/03/2011	0,00	268,37	7,50	10,47	199,64	29,51
20/03/2011	0,00	280,12	7,49	10,78	200,26	-374,17
21/03/2011	0,00	283,43	7,46	10,93	198,86	-156,49
22/03/2011	0,00	282,07	7,43	10,41	199,93	35,22
23/03/2011	0,00	286,18	7,41	10,00	199,73	38,92
24/03/2011	6,96	279,18	7,95	10,36	197,97	45,00
25/03/2011	10,98	275,33	8,28	11,32	198,43	60,79
26/03/2011	10,37	274,59	8,13	11,76	199,70	80,10
27/03/2011	8,18	265,42	7,73	11,79	201,92	116,96
28/03/2011	4,89	259,77	7,77	11,03	200,22	115,38
29/03/2011	4,93	251,11	7,89	10,40	200,41	135,44
canal 5 - HAP - 1/3 NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m ³ /h)	MES (mg/L)
08/03/2011	11,69	267,33	7,96	9,34	200,56	1,60
09/03/2011	11,58	261,43	7,98	9,96	199,65	3,24
10/03/2011	11,46	262,96	7,95	10,37	200,82	9,27
11/03/2011	11,25	256,73	7,82	10,28	201,30	17,13
12/03/2011	10,39	253,14	7,69	10,51	200,74	23,65
13/03/2011	9,28	249,60	7,61	10,21	201,76	25,76
14/03/2011	8,48	254,07	7,53	10,26	200,91	27,54
15/03/2011	7,57	251,71	7,43	10,72	201,40	29,40
16/03/2011	6,30	243,00	7,34	10,68	201,88	54,67
17/03/2011	3,73	237,30	7,33	10,98	199,62	281,86

18/03/2011	2,53	251,58	7,38	10,77	200,70	254,64
19/03/2011	1,48	247,76	7,42	10,51	199,64	29,51
20/03/2011	0,65	258,21	7,39	10,80	200,26	-374,17
21/03/2011	0,21	264,98	7,40	10,96	198,86	-156,49
22/03/2011	0,11	266,37	7,41	10,38	199,93	35,22
23/03/2011	0,11	268,28	7,39	10,00	199,73	38,92
24/03/2011	6,84	261,01	7,82	10,40	197,97	45,00
25/03/2011	11,02	256,70	8,11	11,42	198,43	60,79
26/03/2011	10,51	255,12	8,05	11,85	199,70	80,10
27/03/2011	8,65	244,86	7,85	11,85	201,92	116,96
28/03/2011	8,01	238,15	7,81	11,01	200,22	115,38
29/03/2011	8,86	231,88	7,93	10,42	200,41	135,44
canal 2 - BTEX - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
08/03/2011	10,61	286,53	7,64	9,14	200,56	1,60
09/03/2011	10,50	280,29	7,66	9,77	199,65	3,24
10/03/2011	10,44	280,60	7,68	10,17	200,82	9,27
11/03/2011	10,38	273,85	7,57	10,08	201,30	17,13
12/03/2011	10,15	268,64	7,68	10,31	200,74	23,65
13/03/2011	10,29	263,13	7,71	10,00	201,76	25,76
14/03/2011	10,27	265,87	7,72	10,04	200,91	27,54
15/03/2011	10,09	261,14	7,74	10,49	201,40	29,40
16/03/2011	9,78	248,45	7,62	10,48	201,88	54,67
17/03/2011	9,58	236,33	7,52	10,76	199,62	281,86
18/03/2011	10,09	248,61	7,64	10,57	200,70	254,64
19/03/2011	10,31	246,31	7,75	10,28	199,64	29,51
20/03/2011	10,24	256,51	7,76	10,58	200,26	-374,17
21/03/2011	10,22	262,37	7,60	10,75	198,86	-156,49
22/03/2011	10,36	260,78	7,74	10,19	199,93	35,22
23/03/2011	10,50	263,09	7,72	9,80	199,73	38,92
24/03/2011	10,50	266,90	7,79	10,19	197,97	45,00
25/03/2011	10,33	271,85	7,87	11,21	198,43	60,79
26/03/2011	2,23	269,33	7,90	11,63	199,70	80,10
27/03/2011	8,01	256,20	7,87	11,62	201,92	116,96
28/03/2011	10,08	249,72	7,79	10,80	200,22	115,38
29/03/2011	10,42	244,88	7,80	10,20	200,41	135,44
canal 7 - BTEX - 1/3 NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
08/03/2011	11,10	293,13	8,35	9,29	200,56	1,60
09/03/2011	11,03	288,11	8,34	9,91	199,65	3,24
10/03/2011	10,94	289,26	8,35	10,32	200,82	9,27
11/03/2011	10,86	282,86	8,35	10,23	201,30	17,13
12/03/2011	10,67	278,68	8,34	10,46	200,74	23,65
13/03/2011	10,82	273,18	8,34	10,14	201,76	25,76
14/03/2011	10,83	275,80	8,35	10,21	200,91	27,54
15/03/2011	10,62	271,29	8,32	10,64	201,40	29,40
16/03/2011	10,41	258,45	8,21	10,63	201,88	54,67
17/03/2011	10,11	247,19	8,05	10,94	199,62	281,86

18/03/2011	10,63	259,60	8,15	10,69	200,70	254,64
19/03/2011	10,87	258,72	8,28	10,44	199,64	29,51
20/03/2011	10,75	268,75	8,32	10,73	200,26	-374,17
21/03/2011	10,72	274,39	8,33	10,89	198,86	-156,49
22/03/2011	10,89	273,15	8,35	10,36	199,93	35,22
23/03/2011	11,05	276,25	8,36	9,95	199,73	38,92
24/03/2011	10,99	274,08	8,38	10,32	197,97	45,00
25/03/2011	10,72	274,54	8,39	11,27	198,43	60,79
26/03/2011	10,56	272,82	8,46	11,71	199,70	80,10
27/03/2011	10,47	260,32	8,42	11,73	201,92	116,96
28/03/2011	10,60	252,52	8,34	10,97	200,22	115,38
29/03/2011	10,94	247,52	8,14	10,35	200,41	135,44
canal 14 - Pesticides - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
08/03/2011	11,61	285,30	8,14	9,62	200,56	1,60
09/03/2011	11,42	279,26	8,13	10,25	199,65	3,24
10/03/2011	11,20	282,29	8,10	10,66	200,82	9,27
11/03/2011	10,70	276,11	7,99	10,56	201,30	17,13
12/03/2011	9,73	272,24	7,87	10,80	200,74	23,65
13/03/2011	9,26	267,35	7,78	10,50	201,76	25,76
14/03/2011	8,71	272,72	7,67	10,55	200,91	27,54
15/03/2011	7,84	269,38	7,55	11,03	201,40	29,40
16/03/2011	5,91	258,89	7,45	11,02	201,88	54,67
17/03/2011	3,95	250,07	7,40	11,29	199,62	281,86
18/03/2011	4,14	273,36	7,50	11,08	200,70	254,64
19/03/2011	4,02	271,51	7,45	10,80	199,64	29,51
20/03/2011	3,79	275,52	7,36	11,08	200,26	-374,17
21/03/2011	2,01	281,13	7,41	11,27	198,86	-156,49
22/03/2011	3,35	283,53	7,54	10,67	199,93	35,22
23/03/2011	4,27	285,25	7,58	10,28	199,73	38,92
24/03/2011	8,49	277,96	7,95	10,68	197,97	45,00
25/03/2011	10,96	274,30	8,18	11,71	198,43	60,79
26/03/2011	10,53	272,70	8,10	12,15	199,70	80,10
27/03/2011	9,09	261,44	7,95	12,14	201,92	116,96
28/03/2011	8,67	256,29	7,97	11,33	200,22	115,38
29/03/2011	9,31	248,07	8,07	10,75	200,41	135,44
canal 13 - Pesticides - 1/3 NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
08/03/2011	11,69	284,76	8,19	9,46	200,56	1,60
09/03/2011	11,52	278,29	8,18	10,11	199,65	3,24
10/03/2011	11,43	280,31	8,17	10,52	200,82	9,27
11/03/2011	11,19	273,85	8,12	10,41	201,30	17,13
12/03/2011	10,79	267,98	8,05	10,65	200,74	23,65
13/03/2011	10,80	262,39	8,04	10,33	201,76	25,76
14/03/2011	10,63	266,67	8,02	10,38	200,91	27,54
15/03/2011	10,29	262,35	7,97	10,86	201,40	29,40
16/03/2011	9,97	250,68	7,85	10,81	201,88	54,67
17/03/2011	9,50	240,40	7,75	11,11	199,62	281,86

18/03/2011	10,08	252,47	7,80	10,93	200,70	254,64
19/03/2011	10,09	250,95	7,87	10,65	199,64	29,51
20/03/2011	10,01	263,31	7,85	10,94	200,26	-374,17
21/03/2011	10,08	270,73	7,89	11,13	198,86	-156,49
22/03/2011	10,29	272,71	7,96	10,52	199,93	35,22
23/03/2011	10,45	275,45	7,93	10,14	199,73	38,92
24/03/2011	11,02	270,65	8,16	10,56	197,97	45,00
25/03/2011	11,16	267,36	8,27	11,59	198,43	60,79
26/03/2011	10,90	265,57	8,24	12,03	199,70	80,10
27/03/2011	10,43	254,88	8,18	12,01	201,92	116,96
28/03/2011	10,52	251,43	8,13	11,16	200,22	115,38
29/03/2011	11,03	244,61	8,21	10,57	200,41	135,44
canal 15 - Métaux - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
08/03/2011	12,02	275,14	7,90	9,42	200,56	1,60
09/03/2011	11,87	270,20	7,88	10,06	199,65	3,24
10/03/2011	11,82	271,65	7,88	10,47	200,82	9,27
11/03/2011	11,70	265,16	7,90	10,36	201,30	17,13
12/03/2011	11,47	260,21	7,91	10,61	200,74	23,65
13/03/2011	11,63	254,59	7,92	10,30	201,76	25,76
14/03/2011	11,62	256,83	7,94	10,33	200,91	27,54
15/03/2011	11,37	252,59	7,90	10,83	201,40	29,40
16/03/2011	11,16	241,26	7,80	10,81	201,88	54,67
17/03/2011	10,75	231,14	7,68	11,04	199,62	281,86
18/03/2011	11,35	244,40	7,81	10,91	200,70	254,64
19/03/2011	11,74	242,05	7,88	10,63	199,64	29,51
20/03/2011	11,67	251,71	7,90	10,88	200,26	-374,17
21/03/2011	11,62	255,97	7,93	11,05	198,86	-156,49
22/03/2011	11,81	253,62	7,92	10,43	199,93	35,22
23/03/2011	12,04	256,79	7,93	10,06	199,73	38,92
24/03/2011	11,87	253,67	7,99	10,54	197,97	45,00
25/03/2011	11,62	256,65	8,00	11,61	198,43	60,79
26/03/2011	11,46	255,14	8,00	12,05	199,70	80,10
27/03/2011	11,38	245,03	8,00	12,00	201,92	116,96
28/03/2011	11,45	239,44	7,96	11,11	200,22	115,38
29/03/2011	11,85	229,76	7,99	10,60	200,41	135,44

Campagne discontinue

canal 4 - HAP - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
05/04/2011	11,69	193,17	7,91	10,22	204,21	228,29
06/04/2011	10,87	201,24	7,81	11,86	203,04	221,26
07/04/2011	8,43	205,47	7,62	12,90	205,15	212,30
08/04/2011	5,99	207,42	7,45	13,44	204,56	212,76
09/04/2011	10,11	206,86	7,72	13,48	204,42	242,95
10/04/2011	10,13	206,54	7,76	12,95	204,98	515,67
11/04/2011	10,91	202,45	7,86	11,47	203,35	285,00
12/04/2011	7,22	208,52	7,74	11,43	204,99	123,59
13/04/2011	4,22	213,75	7,31	11,79	204,40	135,40
14/04/2011	10,57	213,53	7,10	12,11	200,18	140,27
15/04/2011	10,44	217,45	7,11	12,14	191,57	158,83
16/04/2011	11,17	222,42	7,28	12,04	194,75	185,39
17/04/2011	11,19	220,21	7,37	12,58	195,51	224,60
18/04/2011	11,10	215,78	7,44	13,14	190,52	264,25
19/04/2011	10,05	214,51	7,98	13,52	188,64	166,76
20/04/2011	4,42	215,73	8,09	13,44	188,21	174,33
21/04/2011	1,10	215,90	7,83	13,58	188,43	183,04
22/04/2011	3,91	228,85	7,67	13,21	188,24	200,21
23/04/2011	8,77	227,11	7,74	12,20	188,38	212,07
24/04/2011	9,90	223,99	7,97	12,40	186,82	218,38
25/04/2011	9,51	227,26	7,74	13,05	188,00	242,10
26/04/2011	9,19	233,79	7,85	13,63	186,36	314,04
canal 5 - HAP - 1/3 NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
05/04/2011	11,58	178,71	7,94	10,37	204,21	228,29
06/04/2011	10,88	187,42	7,96	12,11	203,04	221,26
07/04/2011	9,57	191,34	7,88	13,19	205,15	212,30
08/04/2011	7,55	192,16	7,79	13,74	204,56	212,76
09/04/2011	10,02	188,11	8,04	13,70	204,42	242,95
10/04/2011	10,28	186,56	7,95	13,07	204,98	515,67
11/04/2011	10,86	185,31	8,02	11,61	203,35	285,00
12/04/2011	8,63	191,91	7,82	11,57	204,99	123,59
13/04/2011	6,83	196,16	7,05	11,93	204,40	135,40
14/04/2011	10,65	196,24	7,01	12,26	200,18	140,27
15/04/2011	10,20	197,33	7,07	12,28	191,57	158,83
16/04/2011	11,10	198,72	7,13	12,21	194,75	185,39
17/04/2011	10,95	200,28	7,14	12,82	195,51	224,60
18/04/2011	10,83	198,43	7,22	13,41	190,52	264,25
19/04/2011	9,88	198,74	7,92	13,74	188,64	166,76
20/04/2011	7,32	199,16	7,47	13,65	188,21	174,33
21/04/2011	4,74	200,88	7,50	13,82	188,43	183,04
22/04/2011	3,97	203,79	7,30	13,35	188,24	200,21
23/04/2011	8,55	205,19	7,34	12,32	188,38	212,07
24/04/2011	9,79	206,90	7,46	12,56	186,82	218,38

25/04/2011	9,79	209,98	7,44	13,22	188,00	242,10
26/04/2011	9,74	216,78	7,37	13,80	186,36	314,04
canal 2 - BTEX - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
05/04/2011	10,62	188,68	7,97	10,14	204,21	228,29
06/04/2011	10,09	196,32	8,05	11,83	203,04	221,26
07/04/2011	9,79	197,98	8,05	12,90	205,15	212,30
08/04/2011	9,68	195,10	8,07	13,43	204,56	212,76
09/04/2011	9,70	190,43	8,13	13,41	204,42	242,95
10/04/2011	9,78	194,48	8,10	12,80	204,98	515,67
11/04/2011	10,13	194,73	8,06	11,32	203,35	285,00
12/04/2011	10,18	202,08	8,10	11,27	204,99	123,59
13/04/2011	10,06	204,41	8,18	11,65	204,40	135,40
14/04/2011	9,76	202,42	8,21	11,95	200,18	140,27
15/04/2011	6,64	202,36	8,24	11,99	191,57	158,83
16/04/2011	9,69	204,54	8,27	11,89	194,75	185,39
17/04/2011	8,93	205,73	8,28	12,49	195,51	224,60
18/04/2011	8,35	205,80	8,33	13,07	190,52	264,25
19/04/2011	9,15	206,61	8,36	13,46	188,64	166,76
20/04/2011	9,75	205,15	8,33	13,34	188,21	174,33
21/04/2011	9,73	203,96	8,32	13,51	188,43	183,04
22/04/2011	9,49	202,48	8,21	13,09	188,24	200,21
23/04/2011	9,73	202,53	8,03	12,04	188,38	212,07
24/04/2011	9,99	205,74	8,19	12,29	186,82	218,38
25/04/2011	9,45	211,64	8,00	12,93	188,00	242,10
26/04/2011	9,42	219,61	7,92	13,52	186,36	314,04
canal 7 - BTEX - 1/3 NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
05/04/2011	11,11	191,66	8,01	10,24	204,21	228,29
06/04/2011	10,66	200,30	8,03	11,88	203,04	221,26
07/04/2011	10,39	202,33	8,04	12,92	205,15	212,30
08/04/2011	10,23	200,80	8,07	13,43	204,56	212,76
09/04/2011	10,28	197,75	8,10	13,45	204,42	242,95
10/04/2011	10,31	195,67	8,07	12,88	204,98	515,67
11/04/2011	10,76	196,30	8,07	11,42	203,35	285,00
12/04/2011	10,81	204,15	8,09	11,37	204,99	123,59
13/04/2011	10,78	205,72	8,18	11,76	204,40	135,40
14/04/2011	10,61	204,01	8,22	12,07	200,18	140,27
15/04/2011	10,63	202,94	8,26	12,09	191,57	158,83
16/04/2011	10,68	203,97	8,25	11,98	194,75	185,39
17/04/2011	10,55	206,93	8,26	12,50	195,51	224,60
18/04/2011	10,40	208,26	8,28	13,07	190,52	264,25
19/04/2011	10,26	209,40	8,29	13,46	188,64	166,76
20/04/2011	10,24	207,38	8,27	13,36	188,21	174,33
21/04/2011	10,26	207,23	8,31	13,52	188,43	183,04
22/04/2011	10,17	207,81	8,22	13,13	188,24	200,21
23/04/2011	10,25	208,62	8,05	12,13	188,38	212,07
24/04/2011	10,53	210,87	8,20	12,35	186,82	218,38

25/04/2011	9,99	217,04	8,04	13,01	188,00	242,10
26/04/2011	9,89	228,15	8,04	13,60	186,36	314,04
canal 14 - Pesticides - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
05/04/2011	10,70	190,64	7,88	10,70	204,21	228,29
06/04/2011	6,36	197,31	7,90	12,43	203,04	221,26
07/04/2011	10,21	200,24	7,81	13,51	205,15	212,30
08/04/2011	9,58	200,14	7,72	14,06	204,56	212,76
09/04/2011	10,50	196,78	7,91	14,03	204,42	242,95
10/04/2011	10,64	196,05	7,86	13,38	204,98	515,67
11/04/2011	11,14	196,75	7,93	11,93	203,35	285,00
12/04/2011	10,17	205,60	7,90	11,87	204,99	123,59
13/04/2011	8,81	208,73	7,89	12,19	204,40	135,40
14/04/2011	10,55	207,00	7,94	12,51	200,18	140,27
15/04/2011	10,44	207,23	7,92	12,54	191,57	158,83
16/04/2011	11,01	209,35	8,05	12,45	194,75	185,39
17/04/2011	10,87	210,90	8,06	13,06	195,51	224,60
18/04/2011	10,68	208,47	8,08	13,65	190,52	264,25
19/04/2011	10,16	208,73	7,93	14,08	188,64	166,76
20/04/2011	8,98	211,10	7,55	13,95	188,21	174,33
21/04/2011	7,44	212,99	7,43	14,14	188,43	183,04
22/04/2011	6,62	216,41	7,37	13,64	188,24	200,21
23/04/2011	9,35	215,19	7,43	12,58	188,38	212,07
24/04/2011	10,09	218,31	7,67	12,87	186,82	218,38
25/04/2011	8,73	223,26	7,63	13,53	188,00	242,10
26/04/2011	8,32	230,65	7,56	14,14	186,36	314,04
canal 13 - Pesticides - 1/3 NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
05/04/2011	11,64	187,29	7,99	10,53	204,21	228,29
06/04/2011	11,11	193,25	7,92	12,29	203,04	221,26
07/04/2011	10,58	195,35	7,85	13,37	205,15	212,30
08/04/2011	10,04	194,11	7,88	13,92	204,56	212,76
09/04/2011	10,63	190,89	8,00	13,85	204,42	242,95
10/04/2011	10,75	189,57	7,89	13,19	204,98	515,67
11/04/2011	11,25	190,29	7,98	11,72	203,35	285,00
12/04/2011	11,31	201,90	7,92	11,65	204,99	123,59
13/04/2011	4,69	206,03	7,87	12,02	204,40	135,40
14/04/2011	10,91	204,79	7,81	12,33	200,18	140,27
15/04/2011	10,81	205,81	7,84	12,37	191,57	158,83
16/04/2011	11,20	207,52	7,90	12,30	194,75	185,39
17/04/2011	11,07	208,16	7,95	12,91	195,51	224,60
18/04/2011	10,90	206,53	7,95	13,51	190,52	264,25
19/04/2011	10,91	206,74	7,89	13,89	188,64	166,76
20/04/2011	10,13	207,37	7,66	13,79	188,21	174,33
21/04/2011	9,81	208,90	7,64	13,95	188,43	183,04
22/04/2011	9,58	211,34	7,44	13,46	188,24	200,21
23/04/2011	10,53	211,99	7,43	12,41	188,38	212,07
24/04/2011	10,97	213,49	7,58	12,68	186,82	218,38

25/04/2011	10,54	219,14	7,64	13,34	188,00	242,10
26/04/2011	10,18	228,48	7,53	13,93	186,36	314,04
canal 15 - Métaux - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
05/04/2011	12,09	178,74	7,93	10,59	204,21	228,29
06/04/2011	11,71	185,23	7,93	12,35	203,04	221,26
07/04/2011	11,45	188,03	7,94	13,44	205,15	212,30
08/04/2011	11,30	187,28	7,96	13,98	204,56	212,76
09/04/2011	11,33	184,92	8,02	13,91	204,42	242,95
10/04/2011	11,22	186,61	8,00	13,19	204,98	515,67
11/04/2011	11,72	184,08	8,03	11,75	203,35	285,00
12/04/2011	11,77	191,33	8,04	11,68	204,99	123,59
13/04/2011	11,78	196,01	8,11	12,03	204,40	135,40
14/04/2011	11,66	194,46	8,12	12,33	200,18	140,27
15/04/2011	11,77	194,28	8,16	12,36	191,57	158,83
16/04/2011	11,89	196,17	8,17	12,30	194,75	185,39
17/04/2011	11,78	196,78	8,18	12,94	195,51	224,60
18/04/2011	11,76	194,92	8,21	13,55	190,52	264,25
19/04/2011	11,66	195,23	8,24	13,93	188,64	166,76
20/04/2011	11,62	194,76	8,22	13,82	188,21	174,33
21/04/2011	11,47	195,07	8,23	14,04	188,43	183,04
22/04/2011	11,17	198,94	8,14	13,47	188,24	200,21
23/04/2011	11,25	200,37	8,02	12,42	188,38	212,07
24/04/2011	11,59	200,81	8,15	12,75	186,82	218,38
25/04/2011	11,02	206,10	7,96	13,41	188,00	242,10
26/04/2011	10,79	213,04	7,95	14,03	186,36	314,04

Campagne accidentelle

canal 4 - HAP - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
06/05/2011	10,50	206,36	8,32	14,18	188,98	276,32
07/05/2011	10,47	207,98	8,16	13,42	189,56	289,74
08/05/2011	10,75	188,01	8,10	13,59	189,47	302,41
09/05/2011	10,62	177,66	8,00	14,09	188,86	362,35
10/05/2011	10,18	185,16	7,73	15,01	189,45	225,51
11/05/2011	9,15	187,14	7,41	15,46	189,95	316,97
12/05/2011	7,00	203,41	7,33	15,06	189,43	398,74
13/05/2011	10,05	202,51	7,53	14,26	189,18	409,13
14/05/2011	10,17	204,92	7,64	13,52	188,52	371,16
15/05/2011	10,83	204,66	7,78	12,39	188,17	371,00
16/05/2011	10,67	209,00	7,81	13,58	188,68	263,82
17/05/2011	10,37	207,17	7,98	14,79	189,66	271,62
18/05/2011	10,00	208,22	8,04	15,47	189,17	263,72
19/05/2011	9,80	210,95	7,95	15,28	188,32	243,57
20/05/2011	9,79	213,26	7,91	15,07	189,40	-66,41
21/05/2011	10,01	218,93	8,00	15,35	189,61	-374,16
22/05/2011	9,96	218,34	7,93	15,24	189,74	-374,14
23/05/2011	10,26	215,82	7,98	15,31	188,28	-38,27
24/05/2011	9,86	215,20	7,91	15,79	189,25	243,16
25/05/2011	9,99	214,58	7,98	16,09	189,55	258,16
26/05/2011	9,54	212,74	7,85	16,04	188,88	285,93
27/05/2011	10,26	211,45	7,97	14,26	186,73	313,96
canal 2 - BTEX - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
06/05/2011	-4,98	205,58	8,54	14,15	188,98	276,32
07/05/2011	-4,99	204,45	8,35	13,33	189,56	289,74
08/05/2011	-4,98	187,96	8,32	13,57	189,47	302,41
09/05/2011	-4,98	179,03	8,23	14,09	188,86	362,35
10/05/2011	-4,98	187,16	8,27	15,01	189,45	225,51
11/05/2011	-4,98	189,38	8,27	15,45	189,95	316,97
12/05/2011	-4,99	201,50	8,11	14,98	189,43	398,74
13/05/2011	-4,98	198,74	8,20	14,22	189,18	409,13
14/05/2011	-4,99	200,38	8,05	13,40	188,52	371,16
15/05/2011	-4,99	199,55	8,15	12,27	188,17	371,00
16/05/2011	-4,99	207,61	8,24	13,50	188,68	263,82
17/05/2011	-4,98	207,92	8,25	14,73	189,66	271,62
18/05/2011	-4,99	209,14	8,24	15,42	189,17	263,72
19/05/2011	-4,99	208,89	8,13	15,24	188,32	243,57
20/05/2011	-4,99	213,71	8,12	15,02	189,40	-66,41
21/05/2011	-4,98	220,88	8,25	15,33	189,61	-374,16
22/05/2011	-4,99	219,04	8,11	15,20	189,74	-374,14
23/05/2011	-4,98	219,09	8,30	15,30	188,28	-38,27
24/05/2011	-4,99	217,50	8,15	15,74	189,25	243,16

25/05/2011	-4,98	219,39	8,26	16,09	189,55	258,16
26/05/2011	-4,99	214,40	8,02	16,00	188,88	285,93
27/05/2011	-4,99	212,86	8,21	14,16	186,73	313,96
canal 14 - Pesticides - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
06/05/2011	-4,98	208,19	8,19	14,77	188,98	276,32
07/05/2011	-4,98	206,39	8,04	13,90	189,56	289,74
08/05/2011	-4,98	185,45	8,03	14,19	189,47	302,41
09/05/2011	-4,98	173,02	7,99	14,72	188,86	362,35
10/05/2011	-4,98	180,78	7,99	15,65	189,45	225,51
11/05/2011	-4,98	185,15	7,92	16,10	189,95	316,97
12/05/2011	-4,98	200,35	7,73	15,54	189,43	398,74
13/05/2011	-4,98	198,87	8,06	14,92	189,18	409,13
14/05/2011	-4,98	199,02	7,83	13,97	188,52	371,16
15/05/2011	-4,98	198,85	8,04	12,82	188,17	371,00
16/05/2011	-4,98	204,93	8,17	14,08	188,68	263,82
17/05/2011	-4,98	206,22	8,12	15,38	189,66	271,62
18/05/2011	-4,98	208,91	7,92	16,05	189,17	263,72
19/05/2011	-4,98	210,29	7,79	15,83	188,32	243,57
20/05/2011	-4,98	213,62	7,87	15,71	189,40	-66,41
21/05/2011	-4,98	219,78	7,96	16,02	189,61	-374,16
22/05/2011	-4,98	219,00	7,85	15,77	189,74	-374,14
23/05/2011	-4,98	217,35	8,09	15,99	188,28	-38,27
24/05/2011	-4,98	212,60	7,92	16,32	189,25	243,16
25/05/2011	-4,98	211,62	8,08	16,76	189,55	258,16
26/05/2011	-4,98	208,46	7,76	16,55	188,88	285,93
27/05/2011	-4,98	207,94	8,01	14,74	186,73	313,96
canal 15 - Métaux - NQE						
date	oxygène dissous (mg/L)	conductivité (µS/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m³/h)	MES (mg/L)
06/05/2011	10,87	194,97	8,34	14,69	188,98	276,32
07/05/2011	10,61	196,81	8,17	13,78	189,56	289,74
08/05/2011	10,95	178,00	8,14	14,10	189,47	302,41
09/05/2011	10,81	168,37	8,09	14,66	188,86	362,35
10/05/2011	10,59	176,34	8,07	15,59	189,45	225,51
11/05/2011	10,25	177,73	8,01	16,01	189,95	316,97
12/05/2011	9,93	189,73	7,89	15,41	189,43	398,74
13/05/2011	10,46	184,13	7,99	14,84	189,18	409,13
14/05/2011	10,28	187,93	7,89	13,83	188,52	371,16
15/05/2011	10,95	189,33	7,98	12,66	188,17	371,00
16/05/2011	10,80	195,52	8,02	13,93	188,68	263,82
17/05/2011	10,40	194,34	8,00	15,23	189,66	271,62
18/05/2011	10,05	199,14	7,94	15,88	189,17	263,72
19/05/2011	9,90	200,14	7,87	15,68	188,32	243,57
20/05/2011	9,87	203,38	7,86	15,56	189,40	-66,41
21/05/2011	10,14	208,54	7,94	15,90	189,61	-374,16
22/05/2011	10,10	206,29	7,90	15,66	189,74	-374,14
23/05/2011	10,33	203,40	7,97	15,86	188,28	-38,27
24/05/2011	10,05	204,47	7,92	16,18	189,25	243,16

25/05/2011	10,21	204,09	7,99	16,65	189,55	258,16
26/05/2011	9,63	200,06	7,86	16,41	188,88	285,93
27/05/2011	10,53	199,17	7,99	14,58	186,73	313,96

Campagne mélange

canal 16 - Témoin						
date	oxygène dissous mg/L	conductivité (μ S/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m ³ /h)	MES (mg/L)
04/10/2011	10,16	273,78	5,30	17,97	99,53	1,25
05/10/2011	12,76	268,87	10,18	20,34	90,96	1,26
06/10/2011	10,15	265,44	8,49	16,69	90,90	1,25
07/10/2011	10,00	263,52	8,39	16,38	92,37	2,06
08/10/2011	10,34	268,12	8,45	15,54	92,34	2,61
09/10/2011	10,24	268,28	8,49	15,33	93,03	2,87
10/10/2011	10,31	270,74	8,48	15,49	96,78	104,02
11/10/2011	10,31	272,69	8,49	15,96	99,40	121,63
12/10/2011	10,01	277,07	8,42	16,36	98,89	1,60
13/10/2011	10,13	270,97	8,48	16,52	98,84	2,87
14/10/2011	10,22	274,98	8,49	15,68	98,46	9,03
15/10/2011	10,38	272,72	8,50	15,30	98,72	28,18
16/10/2011	10,37	269,59	8,46	15,65	98,99	69,47
17/10/2011	10,32	273,32	8,48	15,58	99,07	48,70
18/10/2011	10,43	272,05	8,44	14,99	99,26	58,75
19/10/2011	9,81	276,25	8,19	14,64	99,17	48,89
20/10/2011	10,59	276,83	8,30	13,80	98,64	38,87
21/10/2011	10,83	276,99	8,30	12,26	96,05	5,71
24/10/2011	10,43	270,18	8,22	12,45	95,88	5,90
25/10/2011	10,43	277,29	8,26	12,57	95,40	21,27
canal 9 - Mélange étalon + métaux						
date	oxygène dissous mg/L	conductivité (μ S/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m ³ /h)	MES (mg/L)
04/10/2011	9,47	270,76	8,08	17,60	99,53	1,25
05/10/2011	9,09	270,59	7,95	17,35	90,96	1,26
06/10/2011	9,32	269,50	8,10	16,81	90,90	1,25
07/10/2011	9,19	269,74	8,03	16,47	92,37	2,06
08/10/2011	9,27	277,76	8,07	15,66	92,34	2,61
09/10/2011	9,22	276,90	8,04	15,46	93,03	2,87
10/10/2011	9,03	272,11	7,96	15,59	96,78	104,02
11/10/2011	8,80	275,26	7,88	16,08	99,40	121,63
12/10/2011	8,91	278,48	7,96	16,48	98,89	1,60
13/10/2011	8,88	274,65	7,99	16,58	98,84	2,87
14/10/2011	8,94	280,89	8,01	15,79	98,46	9,03
15/10/2011	9,01	280,98	8,02	15,47	98,72	28,18
16/10/2011	8,93	277,61	7,95	15,84	98,99	69,47
17/10/2011	8,93	276,93	7,98	15,75	99,07	48,70
18/10/2011	9,03	274,95	7,93	15,25	99,26	58,75
19/10/2011	8,93	276,80	7,79	14,87	99,17	48,89
20/10/2011	9,25	278,61	7,83	13,94	98,64	38,87
21/10/2011	9,42	280,60	7,91	12,45	96,05	5,71
24/10/2011	9,27	268,56	7,79	12,85	95,88	5,90
25/10/2011	9,43	276,63	7,84	12,84	95,40	21,27
canal 14 - Coupe pétrolière additionnée AKP + métaux						

date	oxygène dissous mg/L	conductivité (μ S/cm)	pH	température (°C)	débit moyen (m ³ /h)	MES (mg/L)
04/10/2011	9,76	295,90	8,31	18,06	99,53	1,25
05/10/2011	9,36	287,35	8,10	17,79	90,96	1,26
06/10/2011	9,62	283,90	8,23	17,25	90,90	1,25
07/10/2011	9,46	281,94	8,12	16,93	92,37	2,06
08/10/2011	9,51	291,11	8,14	16,09	92,34	2,61
09/10/2011	9,39	292,03	8,14	15,90	93,03	2,87
10/10/2011	9,10	286,53	8,13	15,98	96,78	104,02
11/10/2011	8,78	290,52	8,07	16,50	99,40	121,63
12/10/2011	8,95	296,70	8,03	16,91	98,89	1,60
13/10/2011	8,98	293,72	8,10	17,02	98,84	2,87
14/10/2011	9,04	297,92	8,09	16,17	98,46	9,03
15/10/2011	8,96	299,28	8,08	15,82	98,72	28,18
16/10/2011	8,69	297,80	8,04	16,20	98,99	69,47
17/10/2011	8,52	295,64	8,07	16,11	99,07	48,70
18/10/2011	8,39	293,94	8,02	15,62	99,26	58,75
19/10/2011	7,99	294,76	7,82	15,27	99,17	48,89
20/10/2011	8,36	294,66	7,87	14,35	98,64	38,87
21/10/2011	8,60	294,12	7,82	12,81	96,05	5,71
24/10/2011	8,09	290,51	7,82	13,18	95,88	5,90
25/10/2011	8,45	296,55	7,84	13,19	95,40	21,27

Annexe 3:

Protocole d'extraction des métaux à partir de la sépiolite exposée dans les capteurs

- Démonter le capteur.
- Récupérer la sépiolite collée aux membranes à l'aide d'une spatule puis la déposer dans un tube en polypropylène de 50 mL préalablement pesé.
- Peser le tube contenant la sépiolite hydratée afin de déterminer la masse de sépiolite hydratée.
- Ajouter 40 mL d'eau ultra pure, obtenue par filtration puis déionisation (résistivité supérieure à 18,2 M Ω .cm).
- Acidifier la suspension (pH=2) à l'aide de solutions de HNO₃ (0,1 mol/L et 1 mol/L).
- Agiter la suspension pendant 7 jours. Durant cette période il est nécessaire de mesurer le pH de la suspension quotidiennement. Si un écart est observé, le pH de la suspension doit être réajusté à pH=2.
- Au bout de 7 jours d'agitation, centrifuger le tube puis prélever le surnageant.
- Dans 3 tubes d'analyse en polypropylène de 15 mL différents, préparer 3 dilutions de l'échantillon de surnageant (dilution 1/1, dilution 1/10, dilution 1/100).
- Acidifier chaque dilution à 1% avec de l'HNO₃ à 69%.

Annexe 4:

Protocole d'extraction des pesticides et des médicaments à partir de la sépiolite exposée dans les capteurs

- Démonter le capteur.
- Récupérer la sépiolite collée aux membranes à l'aide d'une spatule puis la déposer dans une barquette en aluminium préalablement tarée.
- Peser la barquette contenant la sépiolite hydratée afin de déterminer la masse de sépiolite hydratée puis la recouvrir d'un papier aluminium.
- Placer la barquette au congélateur pendant 24h.
- Retirer la barquette du congélateur, perforer le papier d'aluminium puis placer la barquette au lyophilisateur pendant 48h.
- Retirer la barquette du lyophilisateur puis la peser de nouveau afin de déterminer la masse de sépiolite sèche.
- Récupérer la sépiolite à l'aide d'une spatule et la transférer dans un matrasTM.
- Pipeter la solution d'étalon interne dans le matrasTM.
- Ajouter 30 mL de DCM dans le matrasTM, puis procéder à une extraction micro-ondes (30 Watt, 10 min).
- Filtrer l'extrait obtenu sur coton (nettoyé au DCM) à l'aide d'une cuve de filtration et d'une colonne en verre.
- Récupérer le filtrat dans un flacon ASE puis procéder à une évaporation au Rapid Vap (51 °C, 900 mbars, 15 min) jusqu'à ce qu'il ne reste qu'1 mL au fond du flacon.
- Ajouter 2 mL de solvant d'élution (mélange DCM/MeOH 80/20).
- Effectuer une SPE sur cartouche SPE HF-PSA 500mg, 3cc afin de purifier l'extrait.

Protocole de la purification sur cartouche SPE HF-PSA 500mg, 3cc :

- Conditionner la cartouche avec 3 mL de MeOH puis 3mL de mélange DCM/MeOH (80/20).
- Placer un flacon d'élution dans la cuve sous la cartouche puis déposer l'échantillon dans la cartouche.

- Eluer avec 10 mL de mélange DCM/MeOH (80/20).
- Evaporer à sec sous flux d'azote.
- Reprendre l'échantillon dans 300 μ L de MeOH et le pipeter dans un vial d'injection muni d'un restricteur.

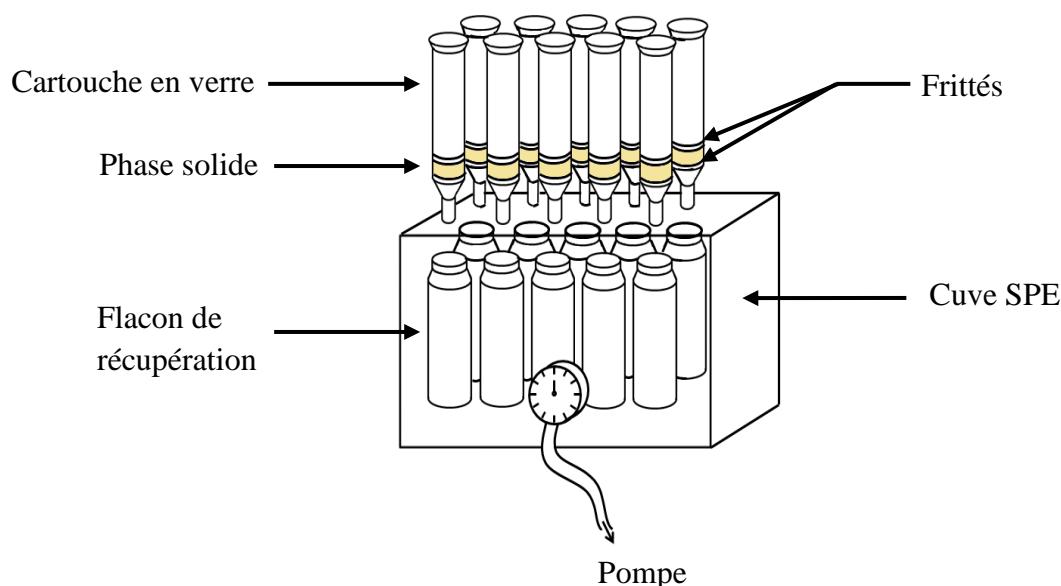
Annexe 5:

Protocole d'extraction des HAP à partir de la sépiolite exposée dans les capteurs

Extraction par solvant sur colonne

- Démonter le capteur.
- Récupérer la sépiolite collée aux membranes à l'aide d'une spatule puis la déposer dans une barquette en aluminium préalablement tarée.
- Peser la barquette contenant la sépiolite hydratée afin de déterminer la masse de sépiolite hydratée puis la recouvrir d'un papier aluminium.
- Placer la barquette au congélateur pendant 24h.
- Retirer la barquette du congélateur, perforer le papier d'aluminium puis placer la barquette au lyophilisateur pendant 48h.
- Retirer la barquette du lyophilisateur puis la peser de nouveau afin de déterminer la masse de sépiolite sèche.
- Récupérer la sépiolite à l'aide d'une spatule et la transférer dans une cartouche en verre munie d'un fritté.
- Placer la cartouche d'extraction sur une cuve d'extraction reliée à une pompe.
- Puis rincer la spatule et les bords de la cartouche avec de l'eau Vittel qui est ensuite aspirée à travers la cartouche et récupérée dans la cuve grâce à la pompe.
- Boucher la cartouche en verre avec du papier d'aluminium puis sécher la sépiolite en appliquant le vide grâce à la pompe pendant 1h30.
- Pipeter la solution d'étalon interne sur la sépiolite puis mettre en place le deuxième fritté dans la cartouche en verre, sur la sépiolite.
- Placer un flacon d'élution dans la cuve sous la cartouche.
- Eluer avec 20 mL de DCM.
- Filtrer l'échantillon sur des filtres seringues de 0,2 μm .
- Evaporer sous flux d'azote en prenant garde de ne pas arriver à sec afin d'éviter la perte du naphthalène qui est un composé volatil.

- Reprendre l'échantillon dans 300 μL d'iso-octane et le pipeter dans un vial d'injection muni d'un restricteur.
- Pipeter la solution d'étalon seringue (benzo(b)fluoranthène-d12) dans le restricteur.



Extraction accélérée par solvant (ASE)

- Démonter le capteur.
- Récupérer la sépiolite collée aux membranes à l'aide d'une spatule puis la déposer dans une barquette en aluminium préalablement tarée.
- Peser la barquette contenant la sépiolite hydratée afin de déterminer la masse de sépiolite hydratée puis la recouvrir d'un papier aluminium.
- Placer la barquette au congélateur pendant 24h.
- Retirer la barquette du congélateur, perforer le papier d'aluminium puis placer la barquette au lyophilisateur pendant 48h.
- Conditionner une cellule ASE de 33 mL remplie de billes de verre au DCM (100°C, 100 bars).
- Retirer la barquette du lyophilisateur puis la peser de nouveau afin de déterminer la masse de sépiolite sèche.
- Récupérer la sépiolite à l'aide d'une spatule et la transférer dans la cellule ASE préalablement conditionnée et à moitié vidée de ses billes.

- Pipeter la solution d'étalon interne sur la sépiolite, combler le volume libre de la cellule ASE avec les billes de verres conditionnées puis fermer la cellule.
- Lancer l'extraction au DCM (100°C, 100 bars).
- Evaporer l'extrait obtenu dans le flacon de récupération au Rapid Vap (51 °C, 900 mbars, 15 min) puis compléter l'évaporation sous flux d'azote de façon à ne pas évaporer à sec l'échantillon et donc ne pas perdre le naphthalène.
- Reprendre l'échantillon dans 300 µL d'iso-octane et le pipeter dans un vial d'injection muni d'un restricteur.
- Pipeter la solution d'étalon seringue (benzo(b)fluoranthène-d12) dans le restricteur.

Annexe 6:

Protocole d'extraction des HAP à partir des membranes en PE

- Préparer un flacon en verre de 22 mL.
- Pipeter la solution d'étalon interne dans le flacon.
- Placer les deux membranes qui constituent le dispositif dans le flacon.
- Pipeter 10 mL de cyclohexane dans le flacon en veillant bien à ce que les 2 membranes soient bien immergées dans le cyclohexane.
- Placer le flacon dans un bain à ultra-sons 30 min.
- Récupérer l'extrait puis le filtrer sur des filtres-seringue de 0,2 µm.
- Pipeter de nouveau 10 mL de cyclohexane dans le flacon contenant les deux membranes.
- Placer de nouveau le flacon dans un bain à ultra-sons 30 min.
- Récupérer l'extrait, le filtrer puis l'ajouter au premier extrait préalablement collecté.
- Evaporer le cyclohexane sous flux d'azote sans aller à sec
- Reprendre l'échantillon dans 300 µL d'iso-octane et pipeter le tout dans un vial d'injection muni d'un restricteur.

Annexe 7:

Paramètres d'analyse du Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} et As(V) par ICP/MS

Condition du plasma et du spectromètre de masse :

Puissance du générateur R.f	1400 W
Nébuliseur	Meinhard
Chambre de nébulisation	Cyclonique
Cône échantillonneur	nickel (\varnothing orifice : 1 mm)
Cône écorceur	nickel (\varnothing orifice : 0,75 mm)
Débit du gaz plasmagène	15 L/min
Débit du gaz auxiliaire	0,98 L/min
Débit du gaz de nébulisation	0,98 L/min

Paramètres d'acquisition :

Nombre de balayages par réplicat	30
Nombre de réplicats par échantillon	3
Temps de séjour (dwell time)	50 ms
Délai d'acheminement échantillon-plasma	60 s
Temps de rinçage entre 2 échantillons (HNO_3 1%)	60 s

Choix des isotopes

 ^{60}Ni , ^{62}Ni , ^{111}Cd , ^{206}Pb , ^{208}Pb , ^{75}As

Etalons internes

 ^{74}Ge , ^{159}Tb

Annexe 8:

Paramètres d'analyse du Zn^{2+} , Ba^{2+} , Cr (VI) et V(V) par ICP/OES

Condition du plasma et du détecteur optique :

Puissance du générateur R.f	1300 W
Nébuliseur	Meinhard
Chambre de nébulisation	Cyclonique
Débit du gaz plasmagène	15 L/min
Débit du gaz auxiliaire	0,2 L/min
Débit du gaz de nébulisation	0,8 L/min
Visée	axiale

Paramètres d'acquisition :

Nombre de répliqués par échantillon	3
Délai d'acheminement échantillon-plasma	60 s
Débit de la pompe péristatique	1,5 mL/min
Temps de rinçage entre 2 échantillons (HNO_3 1%)	30 s

Choix des longueurs d'ondes

Ba (233,527 nm)
 Cr (267,716 nm)
 Ti (334,940 nm)
 V (290,880 nm)
 Zn (206, 200 nm)

Etalons internes

-

Annexe 9:

Paramètres d'analyse des pesticides et des médicaments par HPLC/MS/MS

Condition d'analyse en chromatographie phase liquide: (Agilent technologies, LC : 1290

Infinity)

Injection

Volume d'injection 5 μ L

Colonne

Type de la colonne Kinetex™ (Phenomenex)

Longueur 5 cm

Diamètre interne 2,1 mm

Taille des particules 1,7 μ m

Température de la colonne 35 °C

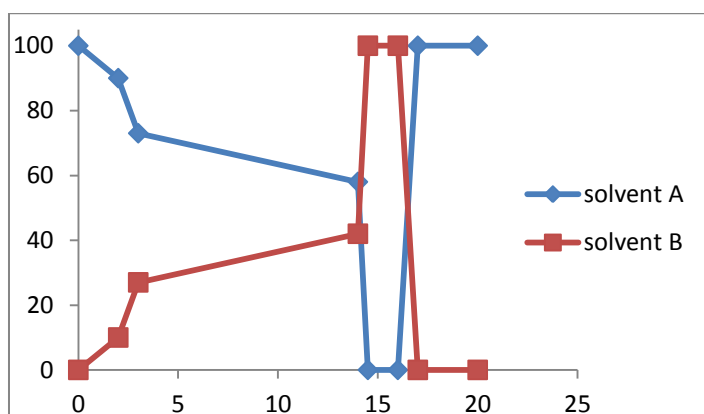
Gradient d'élution

Débit 0,6 mL/min

Durée d'analyse 20 min

Solvant A eau milliQ + 0,1% à l'acide formique

Solvant B MeOH



Paramètres de détection : Agilent technologies, MS : 6460 triple quadrupole)

Température du gaz	300 °C
Débit du gaz	8 L/min
Pression de nébulisation	40 psi
Tension du capillaire	3 kV

Détection en mode ESI+

composé	type de transition	transition	énergie de fragmentation (V)	énergie de collision (eV)	étalon interne	transition	énergie de fragmentation (V)	énergie de collision (eV)
nicosulfuron	Q	411,1→182	151	20	diuron-d6	239,1→78	109	24
	C	411,1 →212,9	151	12				
chlorsulfuron	Q	358→141	99	16				
	C	358→167	99	12				
diuron	Q	233→72	114	16				
	C	233→46,1	114	12				
linuron	Q	249→159,9	99	12				
	C	249→182	99	12				
atrazine	Q	216,1→174	109	12	atrazine-d5	221,1→179	116	16
	C	216,1→68	109	40				
DIA	Q	174,1→68	119	32	DIA-d5	179,1→101	119	16
	C	174,1→96	119	16				
irgarol	Q	254,2→198	131	16	irgarol-d9	263,2→92	124	28
	C	254,2→83	131	28				
carbamazépine	Q	237,1→194	120	14	diazépam-d5	290→198	155	34
	C	237,1→192	120	20				
diazépam	Q	285→154	155	28				

	C	285→256,7	155	22				
terbutaline	Q	226→152	105	10				
	C	226→107	105	30				
paracétamol	Q	152→110	100	16	paracétamol-d4	156→114	100	14
	C	152→93	110	26				

Annexe 10:

Paramètres d'analyse des HAP dans la phase dissoute par SPME/GC/MS

Condition d'extraction SPME : Combipal autosampler (CTC Gerstel MPS2XL)Echantillon

Volume d'échantillon 9 mL dans flacon SPME de 10 mL

Extraction SPME

Fibre	PDMS
Température d'incubation	40 °C
Durée d'incubation	3 min
Agitation « on time »	10 s
Agitation « off time »	1 s
Vitesse d'agitation	250 rpm
Durée d'extraction	60 min
Durée de désorption	15 min

Condition d'analyse en chromatographie phase gazeuse : (Agilent Technologies, GC : 7890A)Injection

Température	270°C
Mode	« pulsed splitless » ou sans fuite
Pulse	25 psi ; 1,5min
Purge	60 mL/min ; 1,5 min

Colonne

Type de colonne	HP-5MS : 5% phenyl Methyl Siloxane (Agilent technologies)
Longueur	30 m
Diamètre interne	250 µm
Epaisseur du film	0,25 µm

Gaz vecteur

Gaz hélium
Débit 1,3 mL/min

Gradient de température

Programme de température 50°C (2 min) → 5°C/min → 300°C (5min)
Durée d'analyse 57 min

Paramètres de détection : (Agilent Technologies, MSD : 5975C)

Mode d'ionisation impact électronique 70 eV
Température source 230 °C
Température quadripôle 150 °C
Mode d'analyse SIM

composé	ion quantification m/z	étalon interne	ion quantification m/z
naphtalène	128	naphtalène-d8	136
anthracène	178	anthracène-d10	188
chrysène	228	chrysène-d12	240
benzo(a)pyrène	252	benzo(a)pyrène-12	264

Annexe 11:

Paramètres d'analyse des HAP extraits de la phase solide ou de la membrane par GC/MS

Condition d'analyse en chromatographie phase gazeuse : (Agilent Technologies, GC : 6890)

Injection

Température	280°C
Mode	« pulsed splitless » ou sans fuite
Pulse	25 psi ; 1,5min
Purge	60 mL/min ; 1,5 min
Volume d'injection	1 µL

Colonne

Type de colonne	HP-5MS : 5% phenyl Methyl Siloxane (Agilent technologies)
Longueur	30 m
Diamètre interne	250 µm
Epaisseur du film	0,25 µm

Gaz vecteur

Gaz	hélium
Débit	1,3 mL/min

Gradient de température

Programme de température	50°C (2 min) → 10°C/min → 250°C → 2°C/min → 280°C → 10°C/min → 310 °C
Durée d'analyse	52 min
Température interface	300°C

Paramètres de détection : (Agilent Technologies, MS : 6890)

Mode d'ionisation	impact électronique 70 eV
Température source	230 °C
Température quadripôle	150 °C
Mode d'analyse	SIM

composé	ion quantification m/z	étalon interne	ion quantification m/z
naphtalène	128	naphtalène-d8	136
anthracène	178	anthracène-d10	188
chrysène	228	chrysène-d12	240
benzo(a)pyrène	252	benzo(a)pyrène-12	264

Annexe 12:

Paramètres d'analyse des BTEX dans la phase dissoute par SPME/GC/MS

Condition d'extraction SPME : Combipal autosampler (CTC Gerstel MPS2XL)

Echantillon

Volume d'échantillon 8 mL dans flacon SPME de 20 mL

Extraction SPME

Fibre	PDMS
Température d'incubation	50 °C
Durée d'incubation	5 min
Agitation « on time »	20 s
Agitation « off time »	5 s
Vitesse d'agitation	250 rpm
Durée d'extraction	30 min
Durée de désorption	10 min

Condition d'analyse en chromatographie phase gazeuse : (Agilent Technologies, GC : 7890A)

Injection

Température	220°C
Mode	« pulsed splitless » ou sans fuite
Pulse	25 psi ; 1,5min
Purge	60 mL/min ; 6 min

Colonne

Type de colonne	DB-624 : 6% cyanopropylphényl, 94% dimethylsiloxane (Agilent technologies)
Longueur	30 m
Diamètre interne	320 µm

Épaisseur du film 1,8 µm

Gaz vecteur

Gaz hélium

Débit 1 mL/min

Gradient de température

Programme de température 30°C (10 min) → 30°C/min → 260°C (5min)

Durée d'analyse 22,667 min

Paramètres de détection : (Agilent Technologies, MSD : 5975C)

Mode d'ionisation impact électronique 70 eV

Température source 230 °C

Température quadripôle 150 °C

Mode d'analyse SIM

composé	ion quantification m/z	étalon interne	ion quantification m/z
benzène	78	benzène-d6	84
toluène	92	toluène-d8	100
ethylbenzène	106	ethylbenzène-d10	116
(m,o,p)-xylène	106	o-xylène-d6	112

Annexe 13:

**Article scientifique publié dans le cadre de ces travaux
de thèses**

Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite

S. Ansanay-Alex, C. Lomenech, C. Hurel
and N. Marmier*

University of Nice Sophia Antipolis,
Laboratory of Radiochemistry, Analytical Sciences and Environment,
Parc Valrose, 28 avenue Valrose, 06108 Nice cedex 2, France
E-mail: Salome.Ansanay-alex@unice.fr
E-mail: Claire.Lomenech@unice.fr
E-mail: Charlotte.Hurel@unice.fr
E-mail: Nicolas.Marmier@unice.fr

*Corresponding author

Abstract: The adsorption capacity of a natural nanostructured clay (sepiolite) for the inorganic species: Ni^{2+} and As(V) has been studied using a batch method. The different parameters affecting sorption such as the mass of adsorbent, contact time, sorbate concentration or pH have been investigated and optimal experimental conditions have been determined. Langmuir and Freundlich equations, which are commonly used to describe sorption equilibrium, were applied to model experimental results. The maximum sorption capacity of sepiolite towards Ni^{2+} and As(V) was $2.236 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.006 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The differences between the sorption capacities could be explained by different parameters like the charge of the ions or the free energy of hydration. The conclusion of this study is that natural sepiolite can adsorb cationic heavy metal and anionic metalloid species, which can have interesting applications in environmental applications such as the removal of these species from polluted waters.

Keywords: natural nanostructured solids; sepiolite; adsorption; nickel; arsenic; wastewater treatment.

Reference to this paper should be made as follows: Ansanay-Alex, S., Lomenech, C., Hurel, C. and Marmier, N. (2012) 'Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite', *Int. J. Nanotechnol.*, Vol. 9, Nos. 3–7, pp.204–215.

Biographical notes: Salomé Ansanay-Alex is a PhD Student at the Laboratory of Radiochemistry, Analytical Sciences and Environment of the University of Nice Sophia Antipolis. She received an MSc (2009) in Analytical Sciences from Claude Bernard Lyon 1 University. Her PhD thesis concerns the study of the adsorption of organic and inorganic pollutants on natural nanoporous materials like clays and zeolites. The applications of this study are in the field of pollutant monitoring in the environment. This subject is financed by ANR as a part of the EMESTOX project, which involves different academic and industrial partners: IFREMER, CERERE, CEMAGREF, LPTC, LRSSE and TOTAL.

Claire Lomenech, PhD, is an Assistant Professor of Chemistry at the University of Nice Sophia Antipolis. She received a PhD (2002) in Radiochemistry from Paris-11 University. She then worked as a Post-doc in the Laboratory of

Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite 205

Surface Reactivity (Paris-6 University) and in the Geosciences Department of Mines ParisTech (Fontainebleau). She joined the University of Nice in 2004. She has devoted her research work to the study of the interaction of ions or molecules with the surface of solids, either nanostructured or not (metal oxides and silicates, clays and zeolites), mostly with an approach combining macroscopic and microscopic investigations, and thermodynamic modelling.

Charlotte Hurel, PhD, is an Assistant Professor of Chemistry at the University of Nice Sophia Antipolis. She received a PhD (2002) in Chemistry from Nice University. She joined the Laboratory of Radiochemistry, Analytical Sciences and Environment of the University of Nice in 2003. Her research work concerns the interactions of ions at the solid to liquid interface, and the thermodynamic modelling of these interactions. The solids she studied are synthetic solids such as alumina, silica or natural solids such as clays and sediments. She also studies the ecotoxicological impact of synthetic or natural solids.

Nicolas Marmier is a Professor at the University of Nice Sophia Antipolis since 2002 (after being Assistant Professor at the University of Reims). He has obtained an MSc in Fundamental Geochemistry and Environment from the Paris 6 University and a PhD, co-funded by the C.E.A. and the Region of Champagne-Ardenne, for his work on sorption mechanisms of lanthanides on natural solids. Expert on the interactions between pollutant and natural nano-structured solids, he has participated to the 'OECD/NEA Sorption Project I and II', in charge of testing the ability of thermodynamic models to evaluate performance of radioactive waste disposals. He has been coordinator of 6 industrial contracts with ANDRA, and of 8 research projects of the GDR CNRS PARIS (member of the scientific committee since 2007). He has also been involved in coordination or technical and financial management of almost 10 other industrial or regional projects, and now also participates to 3 ANR projects (EMESTOX, ASEDMAR and AQUAPOL) in collaboration with industrial partners such as TOTAL, LAFARGE and VEOLIA. He is the co-author of 30 articles, and has participated to several collective books, including 2 knowledge reference books of ANDRA and an "encyclopedia of surface science" (surface reactivity of alumino-silicates solids).

1 Introduction

The contamination of natural and wastewater by heavy metals and metalloids is a worldwide major concern. Their presence in streams and lakes is a threat for both human health and ecosystems. This is the reason why the Water Framework Directive was adopted by the European Union in 2000 to list and eliminate the toxic compounds defined as priority pollutants. So in recent years, the removal of toxic heavy metals and metalloids from sewage and industrial wastewater has been much studied. Among the existing methods for the treatment of wastewater (precipitation, ultrafiltration, reverse osmosis and electrodialysis [1]), sorption is one of the most attractive especially when the adsorbent used is low-cost and naturally occurrent in large quantities. Sepiolite ($\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) is a natural mineral clay. Its fibrous structure with inner channels (3.6×10.6 Å) allows the penetration of organic and inorganic species [2]. The ability of sepiolite to adsorb various heavy metal cations has been studied during the last decade [3–5] but only a limited number of studies dealt with the removal of metal

cations by sepiolite, and only one study in the literature focused on the removal of arsenic using a modified sepiolite [6].

The objective of this study was to investigate the ability of natural sepiolite to adsorb inorganic cations and anions. The adsorption of Ni^{2+} and As(V) on natural sepiolite was studied on the basis of batch experiments. The influence of the following parameters: mass of adsorbent, contact time, sorbate concentration, pH and the presence of competing ions was examined. Empirical models (Freundlich and Langmuir) were used to fit the adsorption isotherms.

2 Materials and methods

2.1 Adsorbent

In this study, a natural sepiolite sample was used (Pangel S9, Tolsa). The sample was used in its natural state with no chemical modifications. The surface properties of the sample are listed in Table 1.

Table 1 Surface properties of natural sepiolite

<i>Surface properties</i>	
pH_{pzc}	8.8 ± 0.5
CEC (meq/g)	0.12 ± 0.3
Specific area (m^2/g)	330 ± 10
Pore size (\AA)	3.6×10.6
Granulometry (μm)	5 ± 1

2.2 Adsorbate

Solutions of Ni^{2+} and As(V) were prepared from analytical grade $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma Aldrich) and $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Fluka) by dissolving the appropriate weight of the respective salt in pure deionised water (Millipore Ultra Pure Water System). The Ni^{2+} or As(V) concentrations of these stock solutions were $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively, which corresponds to the same molar concentration of $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

All stock solutions were acidified to reach a 1% acid concentration using trace select grade HNO_3 (Fluka) to avoid precipitation or complexation of the metal ions with hydroxide ions. For further experiments, solutions were prepared by fresh dilution of these stock solutions. For all the tested conditions, nitrate anions do not form any metal complexes nor precipitates able to affect the ion exchange process.

2.3 Instrumentation

Adsorption experiments have been performed by the batch technique [7] using a tube rotator Labinco LD-79. A Consort C561 pH-meter was used to measure the pH of the samples. All the samples were centrifuged using a Sigma 3–30 K centrifuge. The concentrations of Ni^{2+} and As(V) were measured using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS, Perkin Elmer, Elan DRC II). The calibration

Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite 207

standards were prepared using SCP Science standard solutions. For each series of measurements, one blank solution and five calibration standards were used to build the calibration curve. The concentration of the samples was automatically measured three times.

2.4 Batch adsorption studies

2.4.1 Determination of optimum mass of adsorbent

Batch adsorption experiments were conducted by mixing different masses of sepiolite ranging from 2 mg to 2 g with 40 mL of solutions containing the desired concentration of Ni^{2+} or As(V), at $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$, fixed pH (7.0 ± 0.1) and a fixed ionic strength ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$) in polypropylene tubes. The tubes were shaken using a tube rotator at 50 rpm during 24 h, then suspensions containing Ni^{2+} or As(V) were centrifuged. The supernatants were filtered using $0.45 \mu\text{m}$ cellulose acetate filters. The filtrates were then acidified with HNO_3 to reach a 1% acid concentration, to decrease the pH value and avoid any precipitation before the ICP-MS analysis. The final concentration of Ni^{2+} or As(V) in the aqueous phase was determined by ICP-MS (Perkin Elmer, Elan DRCII).

The percentage of adsorption (%) was calculated using the following equation:

$$\% \text{ adsorption} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i}$$

where C_i and C_f are the concentrations of Ni^{2+} or As(V) in initial and final solutions (mg.L^{-1}), respectively.

This step of batch adsorption studies allows selecting the optimum solid-solution ratio that will be used to perform kinetic studies and adsorption isotherms. Indeed, the selected ratio should give a percentage of adsorption between 30% and 50% [7].

2.4.2 Time-dependent studies

Kinetic experiments were obtained by mixing a mass of sepiolite, previously determined, with 500 mL of solution of Ni^{2+} , or As(V), and by taking aliquots of the suspension for different times ranging from 1 h to 7 days. Batch adsorption experiments were performed in a 500 mL glass beaker, at $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ and a fixed ionic strength ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$). The mixture was stirred using a magnetic stirrer and the pH was fixed at 7.0 ± 0.1 throughout the experiment. Aliquots of suspension (5 mL) were withdrawn at different times to evaluate the uptake of Ni^{2+} and As(V) on natural sepiolite as a function of the contact time between the adsorbate and the adsorbent. The total sampling volume did not exceed 10% of the total volume. This allows considering that the solid-solution ratio is constant. The aliquots of suspension were treated using the same procedure, which has been used previously: they were centrifuged, filtered and acidified prior to be analysed by ICP-MS.

The optimum contact time between adsorbate and adsorbent was determined using the following equation:

$$\% \Delta C = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \times 100$$

208 *S. Ansanay-Alex et al.*

where C_1 and C_2 are the concentrations of Ni^{2+} or As(V) in the supernatant for time t_1 and t_2 , respectively, the difference between t_1 and t_2 corresponding to a time interval of 24 h.

The optimum contact time corresponds to $\Delta C < 5\%$. This contact time will be used for the adsorption isotherm experiment.

2.4.3 Adsorption isotherm

The adsorption isotherms of Ni^{2+} and As(V) on sepiolite were studied after the optimum solid-solution ratio and the optimum contact time were determined. The adsorption experiments were performed in polypropylene tubes by mixing the optimum mass of sepiolite previously determined with 40 mL of a single element solution of Ni^{2+} or As(V) with an initial concentration that ranged from $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ to $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ and a fixed ionic strength ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$). The tests were done following the same procedure described in Section 2.4.1 except for the contact time. The adsorption isotherms being obtained at equilibrium, the samples were stirred for the time determined during the kinetic study. The adsorption isotherms were obtained by plotting the final concentration of Ni^{2+} or As(V) on the sorbent (Q_e) as a function of the concentration of the final solution (C_f).

The concentration of sorbed species on sepiolite was calculated using the following equation:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m}$$

where Q_e is the final concentration of Ni^{2+} or As(V) on sorbent (mg.g^{-1}), C_i and C_f are the concentrations of Ni^{2+} or As(V) in the initial and final solutions (mg.L^{-1}), respectively, V is the volume of aqueous solution (L) and m is the mass of sorbent used (g).

2.4.4 Effect of the pH

The influence of pH on the adsorption of Ni^{2+} or As(V) on sepiolite was studied by mixing the optimum mass of sepiolite with 40 mL of synthetic solution containing the desired concentration of Ni^{2+} or As(V) and a fixed ionic strength ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ NaNO}_3$) in 50 mL polypropylene tubes. The suspensions were fixed at different pH values varying from 2 to 10 using diluted solution of HNO_3 and NaOH . The pH of the samples was regulated until the equilibrium was reached. The treatment and the analysis of samples were performed following the same procedure and analytical technique previously used.

3 Results and discussion

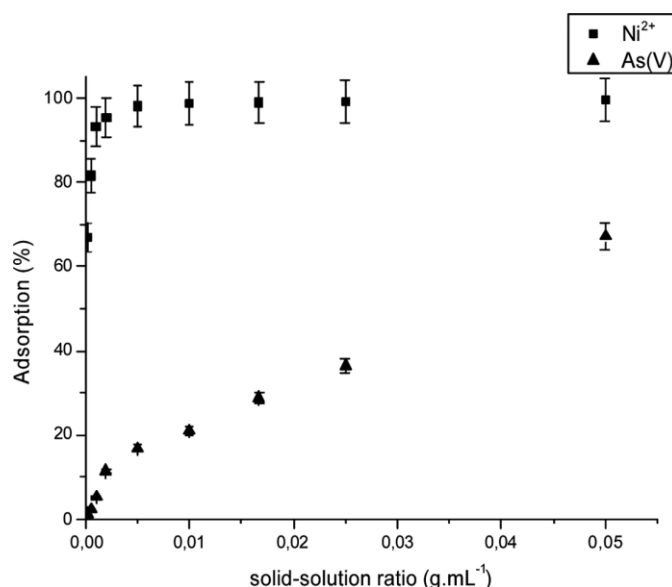
3.1 Effect of the amount of sepiolite

The effect of amount of adsorbent on the uptake of Ni^{2+} and As(V) by sepiolite was studied. The results obtained are presented in Figure 1. As expected, the adsorption of Ni^{2+} and As(V) increases with increasing solid-solution ratio. This effect can be explained by the increase in available adsorption sites with the increase in adsorbent

Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite 209

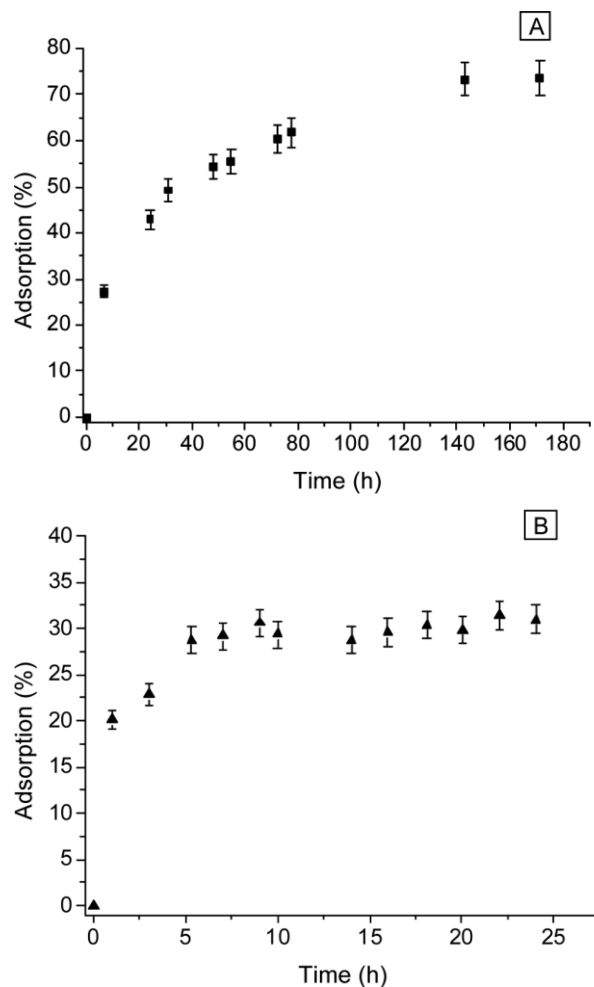
mass. The results show a greater adsorption of Ni^{2+} in comparison with As(V) . Indeed, the adsorbed quantity of Ni^{2+} reached a maximum value using a solid-solution ratio of 0.005 (0.2 g of solid for a volume of 40 mL), whereas for As(V) , the plateau is not reached even using a solid-solution ratio of 0.025 (1 g of solid for a volume of 40 mL). This experiment allows selecting the optimum solid-solution ratio that will be used to perform time-dependent studies and adsorption isotherms. This solid-solution ratio should give a percentage of adsorption between 30% and 50%. A ratio of 8 mg per 40 mL was then chosen for the study of the adsorption of Ni^{2+} and 0.667 g per 40 mL for As(V) .

Figure 1 Effect of the amount of sepiolite amount on the adsorption of Ni^{2+} and As(V) ($[\text{Ni}^{2+}]_0 = [\text{As(V)}]_0 = 1, 7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, 50 rpm , $t = 24 \text{ h}$)



3.2 Effect of contact time

The results of contact-time-dependent experiments are presented in Figure 2. They show that the adsorption curves present the same features, regardless of the studied element. The results show a first phase of rapid adsorption, which can be explained by a direct adsorption on the surface micropores of the sepiolite particles [8]. The second phase, which presents a slower adsorption, may be due to a slow diffusion of Ni^{2+} or As(V) into the interior channels of sepiolite [1,9] and the third phase corresponds to the equilibrium state. It is clear from Figure 2(A) that the adsorption of Ni^{2+} increases gradually during 144 h (6 days), until an equilibrium corresponding to 73% of adsorption is reached whereas Figure 2(B) shows that the adsorption of As(V) increased rapidly during the first 7 hours and then became constant at 29%. Therefore, a contact time of 144 h for Ni^{2+} and 7 h for As(V) were found to be appropriate to reach the adsorption equilibrium.

210 *S. Ansanay-Alex et al.***Figure 2** Effect of contact time on the adsorption of Ni^{2+} (A) and As(V) (B) ($[\text{Ni}^{2+}]_0 = [\text{As(V)}]_0 = 1,7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ $V = 500 \text{ mL}$)

3.3 Adsorption isotherms

Two empirical models were selected to fit the adsorption isotherms: the Langmuir and Freundlich models. Historically, these two models were first developed to describe gas adsorption, and were then extended to solute adsorption from aqueous solutions.

The Langmuir model was obtained under the ideal assumption of a totally homogeneous adsorption surface with the formation of a monolayer of adsorbate molecules [10]. It is represented as:

$$Q_e = Q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e}$$

where Q_e is the amount of Ni^{2+} or As(V) adsorbed per gram of adsorbent at equilibrium (mg.g^{-1}), b is the Langmuir constant, which represents the enthalpy of sorption and

Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite 211

should vary with temperature, Q_m is the maximum adsorption capacity of adsorbent ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) and C_e is the equilibrium concentration of Ni^{2+} or As(V) in solution.

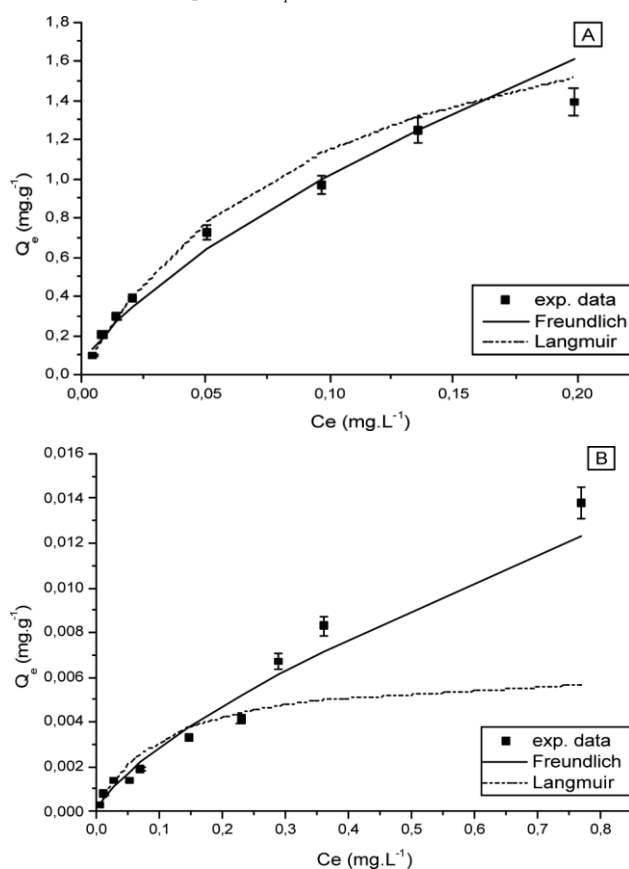
The Freundlich isotherm is an empirical model encompassing the surface heterogeneity and the exponential distribution of active sites and their energies and which is expressed as:

$$\log Q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

where K and $1/n$ are constants related to adsorption capacity without precise physical significance. When $n > 1$, the adsorption conditions are favourable.

The adsorption isotherms of Ni^{2+} and As(V) on natural sepiolite are shown in Figure 3. The results in Figure 3(A) show that the adsorption isotherms of Ni^{2+} exhibit Langmuir behaviour. Concerning the adsorption of As(V) , Figure 3(B) shows that Freundlich gives a better fit of the adsorption data at high concentrations whereas a Langmuir adsorption isotherm is better for low concentrations, which can be explained by the fact that low concentrations do not allow the surface saturation. The Langmuir and Freundlich model parameters are given in Table 2.

Figure 3 Adsorption isotherms of Ni^{2+} (A) and As(V) (B) described by Langmuir and Freundlich models ($V = 40 \text{ mL}$, 50 rpm , $t = t_{eq}$)



212 S. Ansanay-Alex et al.

Table 2 Values of Langmuir and Freundlich isotherm constants for sorption of Ni^{2+} and As(V) from solution by natural sepiolite

Adsorbents	Langmuir constants		Freundlich constants	
	Q_m	b	K	N
Ni^{2+}	2.236	10.625	4.79	1.485
As(V)	0.006	9.732	0.015	1.390

The difference in adsorption capacities of the natural sepiolite for Ni^{2+} and As(V) may be due to a number of factors including the charge density of the ions, the diameter of hydrated ions and the hydration enthalpies [11].

Theoretically, if we consider that the smallest particles can pass more easily through the channels of the sepiolite structure than the largest particles, smallest compounds should be adsorbed faster and in larger quantities [12]. The ionic radii of the elements studied are: $r\text{Ni}^{2+} = 0.70 \text{ \AA}$ [13] and $r\text{AsO}_4^{3-} = 2.48 \text{ \AA}$. According to its ionic radius and the fact that the hydration shell of an anion is more extensive than the hydration shell of a cation, the hydrated radius of AsO_4^{3-} should be more extensive than the hydrated radius of Ni^{2+} . This can explain that Ni^{2+} is more adsorbed than the As(V).

Another factor generally considered to be responsible for the retention sequences is the strength of the hydration shell of ions. This is because the element with the highest free energy of hydration remains hydrated in the solution phase [9]. The Gibbs energies of hydration of the ions are: $-1980 \text{ kJ.mol}^{-1}$ and $-2700 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for Ni^{2+} and AsO_4^{3-} , respectively [14]. According to these energies of hydration, the order of adsorption should be $\text{Ni}^{2+} > \text{As(V)}$.

3.4 Effect of the pH value

The pH of the aqueous solution is an important variable for the sorption of Ni^{2+} and As(V) ions on sepiolite. The pH can modify the degree of ionisation of the sorbate and the surface properties of the sorbent [15]. Chemically, the pH of the solution influences the speciation of inorganic compounds, which has a significant impact on the removal efficiency of the adsorbents [10]. Figure 4 shows the adsorption of Ni^{2+} and As(V) by sepiolite at various pH.

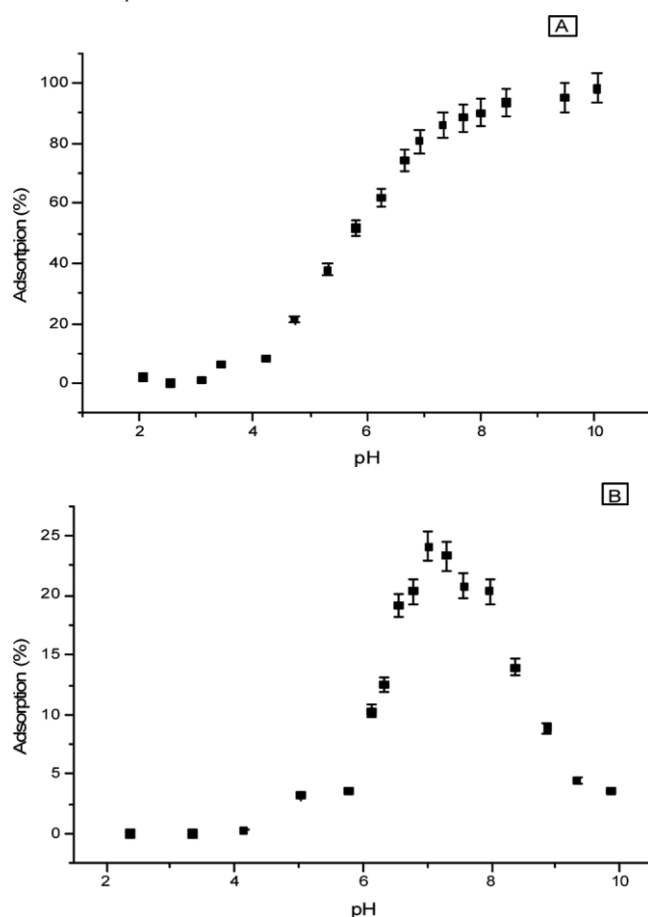
Figure 4(A) shows that the adsorption of Ni^{2+} increases with pH. This comportment can be imputed to the fact that at acidic pH values, Ni^{2+} is in competition with H^+ introduced in solution. The radius of H^+ being smallest than the radius of Ni^{2+} , they interact more easily with negative site of surface that explain the absence of adsorption of Ni^{2+} by sepiolite at low pH values. With the increase in pH, the number of H^+ in solution decreases favouring the adsorption of Ni^{2+} . Another factor able to explain the decrease of Ni^{2+} with increasing pH is the speciation of Ni^{2+} . Figure 5(A) shows that Ni(OH)_2 is the only species present in solution in basic conditions.

Concerning the adsorption of As(V) by sepiolite as a function of pH, Figure 4(B) shows a particular profile. The adsorption profile shows a maximum at $\text{pH} = 7$, which can be explained by the speciation of As(V) as shown in Figure 5(B). In solution, As(V) does not exist under a cationic form but under the form AsO_4^{3-} and associated anionic

Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite 213

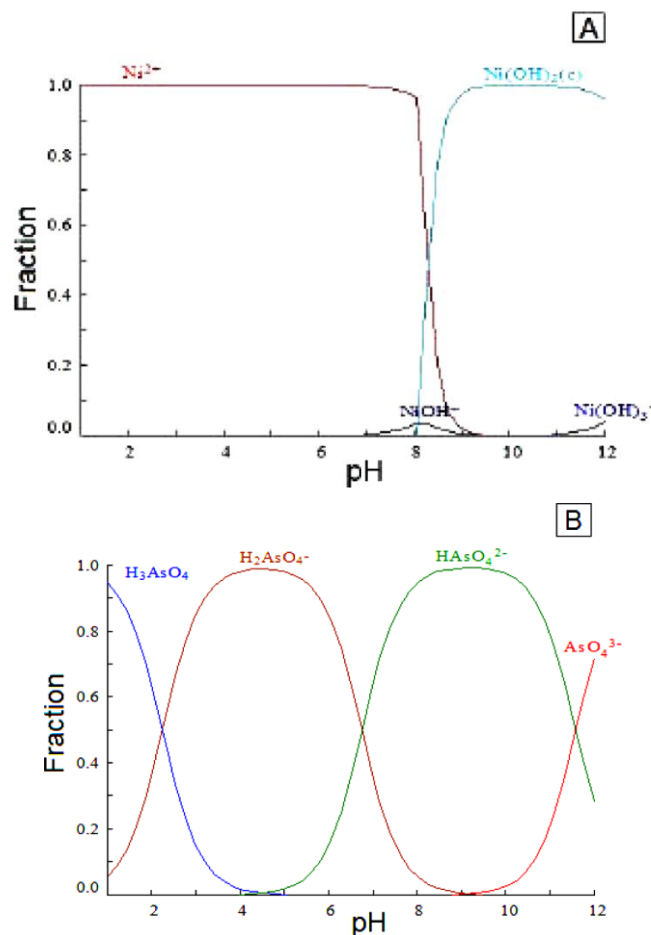
or neutral acid forms. At acidic pH values, the major species is the neutral form H_3AsO_4 , which does not seem to present affinity for adsorption sites of sepiolite. Only two parameters can explain this phenomenon: the size of H_3AsO_4 , which would be too important to allow the introduction of the molecule into the channels of the structure of sepiolite, or the presence of competing ions coming from the dissolution of sepiolite in acidic conditions. Increasing the pH, H_2AsO_4^- become the major species and can interact with positively charged surface sites, which explains the increasing adsorption. But at pH = 7, As(V) is predominantly present under the form HAsO_4^{2-} , which has a more extended hydration shell than H_2AsO_4^- , which would make harder the introduction of the molecule into the channels. Moreover, the OH^- introduced in the solution can compete with HAsO_4^{2-} for adsorption sites, which can explain the decrease in adsorption of As(V) for basic pH values.

Figure 4 Effect of pH suspension on the adsorption of Ni^{2+} (A) and As(V) (B) by sepiolite ($[\text{As(V)}]_0 = [\text{Ni}^{2+}]_0 = 1.7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{NaNO}_3] = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$, $V = 40 \text{ mL}$, $t = t_{eq}$)



214 *S. Ansanay-Alex et al.*

Figure 5 Speciation diagram of nickel (A) and arsenic (B) ($[\text{NaNO}_3] = 0.01 \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{As}] = 1.7 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) (see online version for colours)



4 Conclusion

The Langmuir and Freundlich models were used to describe the adsorption process of Ni^{2+} and As(V). The results showed that the adsorption of Ni^{2+} on sepiolite is Langmuir-like whereas the adsorption of As(V) is Langmuir-like for the low As concentration and Freundlich-like for the high As concentration. The results showed that the selectivity sequence of ions on sepiolite is dependent on the solid-solution ratio, initial concentrations of ions and initial pH of the solution. In environmental conditions ($\text{pH} = 7$), the sepiolite is more efficient for Ni^{2+} adsorption than for As(V) adsorption. This selectivity can be explained by different factors like the charge of these ions, the Gibbs energy of hydration or the size of shell hydration. The maximum sorption capacity towards Ni^{2+} and As(V) is determined at $\text{pH} = 7$, optimal solid-solution ratio and equilibrium time as 2.236 mg.g^{-1} and 0.006 mg.g^{-1} , respectively.

Adsorption of nickel and arsenic from aqueous solution on natural sepiolite 215

Acknowledgements

This work was supported by the Agence Nationale pour la Recherche, France, as a part of the EMESTOX project.

References

- 1 Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A.P. and Namiesnik, J. (2006) 'Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite', *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 304, pp.21–28.
- 2 Alvarez, A., Singer, A. and Galan, E. (1984) 'Sepiolite: properties and uses', *Developments in Sedimentology: Elsevier*, Vol. 37, pp.253–287.
- 3 Lazarevic, S., Jankovic-Castvan, I., Jovanovic, D., Milonjic, S., Janackovic, D. and Petrovic, R. (2007) 'Adsorption of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Sr^{2+} ions onto natural and acid-activated sepiolites', *Appl. Clay Sci.*, Vol. 37, pp.47–57.
- 4 Donat, R. (2009) 'The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite', *J. Chem. Thermodyn.*, Vol. 41, pp.829–835.
- 5 Bektas, N., AgIm, B.A. and Kara, S. (2004) 'Kinetic and equilibrium studies in removing lead ions from aqueous solutions by natural sepiolite', *J. Hazard. Mater.*, Vol. 112, pp.115–122.
- 6 Guerra, D.L., Batista, A.C., Corrêa da costa, P.C., Viana, R.R. and Airoidi, C. (2010) 'Adsorption of arsenic ions on Brazilian sepiolite: Effect of contact time, pH, concentration, and calorimetric investigation', *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 346, pp.178–187.
- 7 Roy, W.R., Krapac, I.G., Chou, S.F.J. and Griffin, R.A. (1991) *Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals*, Technical Resource Document.
- 8 Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D. and Grigoropoulou, H.P. (2002) 'Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite', *Water Res.*, Vol. 36, pp.2784–2792.
- 9 Amarasinghe, B.M.W.P.K. and Williams, R.A. (2007) 'Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater', *Chem. Eng. J.*, Vol. 132, pp.299–309.
- 10 Hui, K.S., Chao, C.Y.H. and Kot, S.C. (2005) 'Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash', *J. Hazard. Mater.*, Vol. 127, pp.89–101.
- 11 Motsi, T., Rowson, N.A. and Simmons, M.J.H. (2009) 'Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite', *Int. J. Miner. Process.*, Vol. 92, pp.42–48.
- 12 Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R. (2004) 'The removal of heavy metal cations by natural zeolites', *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 280, pp.309–314.
- 13 Nightingale, E.R. (1959) 'Phenomenological theory of ion solvation. Effective Radii of hydrated ions', *J. Phys. Chem.*, Vol. 63, pp.1381–1387.
- 14 Marcus, Y. (1991) 'Thermodynamics of solvation of ions. Part 5.-Gibbs free energy of hydration at 298.15 K', *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Vol. 87, pp.2995–2999.
- 15 Lin, C.-Y. and Yang, D.-H. (2002) 'Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash', *J. Environ. Sci. Health. Part A Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, Vol. 37, pp.1509–1522.

Résumé

L'échantillonnage passif est une alternative prometteuse à l'échantillonnage ponctuel. Cette technique permet d'accumuler les contaminants présents dans l'eau directement *in-situ*, intégrant ainsi les variations de concentrations temporelles qui ne sont pas détectables avec l'échantillonnage ponctuel. Cependant la plupart des échantillonneurs commercialisés actuellement utilisent des phases complexes et coûteuses. Ces travaux de thèse ont pour objectif de mettre au point un nouvel échantillonneur intégratif plus robuste et moins coûteux, capable d'échantillonner autant les contaminants métalliques que les composés organiques. Pour cela, l'idée était d'utiliser comme phase adsorbante un minéral naturel poreux doté de fortes capacités d'adsorption ; des zéolithes et une sépiolite naturelle ont été envisagées.

Le développement d'un tel dispositif est un processus complexe qui passe tout d'abord par l'étude des capacités d'adsorption des différents solides pour les contaminants métalliques ainsi que pour les composés organiques. La comparaison des capacités d'adsorption des différents solides démontre que la sépiolite est la plus efficace pour la rétention de la majorité des contaminants étudiés. Sur la base de ces résultats la sépiolite est sélectionnée comme phase réceptrice du nouvel échantillonneur. Le déploiement de ces nouveaux dispositifs dans un milieu semi-contrôlé soumis à différents scénarios de contamination met en lumière une importante capacité d'échantillonnage tant pour les métaux que pour les contaminants organiques hydrophiles. Enfin, dans une dernière étape visant à valider le dispositif élaboré, ces échantillonneurs sont exposés en milieu naturel et en effluent industriel. Les échantillonneurs présentent alors un comportement d'accumulation des métaux différent de celui observé en milieu semi-contrôlé, démontrant ainsi l'influence des conditions hydrochimiques sur le taux d'échantillonnage.

Mots Clés : échantillonnage passif, adsorption, zéolithe, sépiolite, métaux, pesticides, médicaments, HAP, BTEX

Abstract

Passive sampling is a promising alternative to grab sampling. This approach consists in accumulating contaminants from water directly *in-situ*. Contrary to conventional grab sampling, this method allows integrating the temporal variations of the concentration. However most commercial samplers use complex and expensive adsorbent phases. In this work, we aimed to develop a new integrative sampler, more robust and less expensive than the commercial ones, able to sample both metals and organic compounds. For this the use of porous natural minerals with high adsorption capacities was investigated. Zeolites and natural sepiolite were considered.

The development of this kind of device is a complex process involving a double approach laboratory/field. The first step consists in studying the adsorption capacity of different solids towards metals and organic compounds. The comparison of adsorption efficiency of different solids shows that sepiolite is the most efficient for the retention of most of the studied contaminants. Based on these results, it was selected as receiving phase of the new sampler. Deployment of these new devices in a semi-controlled environment with various scenarios of contamination was tested. This experiment highlighted that sepiolite has an important sampling ability both for metals and for hydrophilic organic contaminants. Finally, the last step of this process consisted in a validation of these samplers in a natural environment and in industrial effluent. Samplers show different behavior of accumulation for the investigated metals in comparison with the accumulation observed in semi-controlled environment. These results prove the impact of hydrochemical condition on the sampling rate.

Key words : passive sampling, adsorption, zeolite, sepiolite, metals, pesticides, drugs, HAP, BTEX